

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

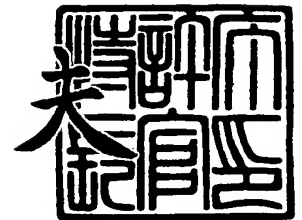
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 4 5 3 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 4 5 3 0]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 7 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03837

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青野 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 池田 賢治

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

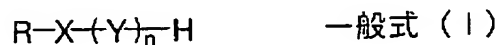
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

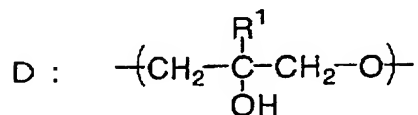
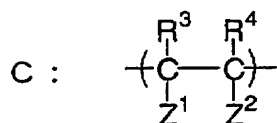
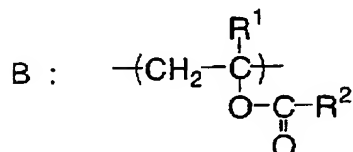
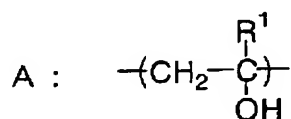
【請求項 1】 油溶性染料および油溶性ポリマーを含む着色微粒子と、下記一般式 (I) で表される化合物とを含有するインクジェット記録用インク。

【化 1】



〔一般式 (I) 中、R は、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。X は、ヘテロ結合を有する 2 価の連結基を表し、Y は、下記 A、C、又は D で表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記 B で表される構造単位を 0 ～ 40 モル% 含む基を表す。n は、10 ～ 3500 の整数を表す。〕

【化 2】



〔構造単位 A ～ D 中、R¹ は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、R² は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、R³ は水素原子またはメチル基を表し、R⁴ は水素原子、-CH₃、-CH₂COOH (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CN を表す。Z¹ は、水素原子、-COOH (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CONH₂ を表し、Z² は、-COOH (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-SO₃H (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-OSO₃H (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-CH₂SO₃H (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む) 〕

)、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または $-\text{CONHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表す。]

【請求項2】 前記油溶性ポリマーが、解離性基を有し、かつ該油溶性ポリマーに占める該解離性基は0.2～4.0 mmol/gである請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 前記解離性基が、カルボキシル基およびスルホン酸基の少なくとも一方である請求項2に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 前記着色微粒子が、水相に油溶性染料と油溶性ポリマーとを含有する有機相を加えて乳化分散してなる請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

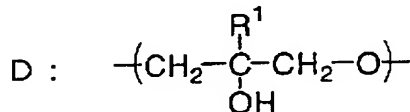
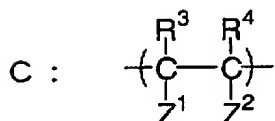
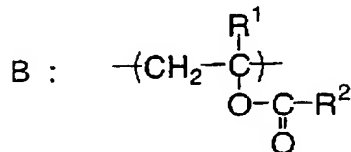
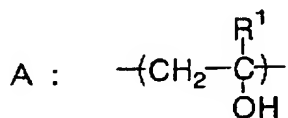
【請求項5】 油溶性染料および光重合性モノマーを含む着色微粒子と、下記一般式(I)で表される化合物とを含むインクジェット記録用インク。

【化3】



〔一般式(I)中、Rは、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。Xは、ヘテロ結合を有する2価の連結基を表し、Yは、下記A、C、又はDで表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記Bで表される構造単位を0～40モル%含む基を表す。nは、10～3500の整数を表す。〕

【化4】



〔構造単位A～D中、 R^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子また

はメチル基を表し、 R^4 は水素原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2COOH$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-CN$ を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-COOH$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-CONH_2$ を表し、 Z^2 は、 $-COOH$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-SO_3H$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-OSO_3H$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-CH_2SO_3H$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-CONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ を表す。]

【請求項6】 前記着色微粒子が、水相に油溶性染料と光重合性モノマーとを含有する有機相を加えて乳化分散してなる請求項5に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項7】 前記疎水性基が、脂肪族基、芳香族基、または脂環式基である請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 前記Rが、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、及びこれらの誘導体から選択される疎水性重合体の少なくとも一種に由来する基である請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用インクおよび画像形成方法に関し、詳しくは、油溶性染料を着色成分とするインクジェット記録用インク、および該インクを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴ない、インクジェットプリンタがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジ

ジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性及び色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪く、さらに表面に多孔質無機微粒子を含むインク受容層を設けた記録紙（以下、「写真画質用紙」ということがある。）においては、酸化性ガス（ SO_x 、 NO_x 、オゾン等）の影響により画像保存性が著しく悪いという欠点を有していた。

【0004】

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散安定性に欠け、インク吐出口での液詰まりを起こし易い等の問題がある。更に、写真画質用紙においては、前記顔料や分散染料を用いたインクは吸収されにくく、手で擦ると表面から前記顔料や染料が剥離し易いという問題もある。なお、分散染料は、油溶性染料を油滴にして水に分散したものである。

【0005】

一方では、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている（例えば、特許文献5～9参照）。しかしながら、この方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でなく、退色も十分でない。さらに、写真画質用紙に印字した場合、消しゴムなどによる耐擦過性が十分でない。

【0006】

また、水溶性染料系では、白抜けやドットみだれのない鮮明な画像を形成する技術に関する記載もある（例えば、特許文献10参照）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開昭 5 6 - 1 5 7 4 6 8 号公報

【特許文献 2】

特開平 4 - 1 8 4 6 8 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 0 - 1 1 0 1 2 6 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 0 - 1 9 5 3 5 5 号公報

【特許文献 5】

特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号公報

【特許文献 6】

特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号公報

【特許文献 7】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 7 - 2 6 8 2 5 7 号公報

【特許文献 9】

特開平 7 - 2 6 8 2 6 0 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 9 5 9 4 2 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

特に、油溶性染料が油状分散滴として水に分散された分散染料を用いた水性インクでは、取扱性、臭気、安全性に優れるものの、分散滴を小粒子径にすると共に、分散滴の凝集を伴うことなく分散状態を安定に保ち得る分散安定性、および保存経時によっても分散性が損なわれない保存安定性をも確保するまでには未だ至っていない。また、分散染料を用いたインクをインクジェット記録用インクとして使用した場合、プリンタのノズル先端に残存するインクが析出して液詰ま

りを起こす問題もある。さらに、液詰まりを起こした場合に、液詰まりしたノズルを洗浄（クリーニング）しても一度析出して固まった染料を除去することは容易ではない。この液詰まりは分散性の低下に伴ない生じ易くなる。

【0009】

本発明は、上記に鑑み成されたものであり、下記目的を達成することを課題とする。すなわち、本発明は、

第1に、油性染料が油滴（油相）として水相に分散された分散染料を用いて構成され、分散された油滴（分散滴）の粒径が小さく、かつ分散安定性および経時による保存安定性に優れると共に、ノズル先端での液詰まりの発生を抑え、液詰まりが発生したときの洗浄（クリーニング）性に優れたインクジェット記録用インクを提供することを目的とし、

第2に、前記インクジェット記録用インクを用い、吐出不良に伴う画像品質の低下や画像形成不良を起こすことなく、安定的に高画質画像を形成することができる画像形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。すなわち、

<1> 油性染料および油性ポリマーを含む着色微粒子と、下記一般式（I）で表される化合物とを含有するインクジェット記録用インクである。

【0011】

【化5】

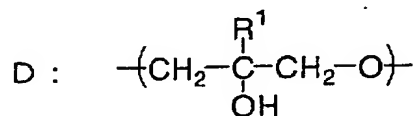
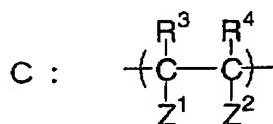
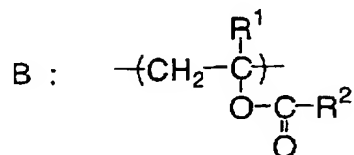
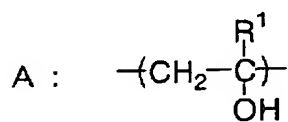


【0012】

前記一般式（I）中、Rは、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。Xは、ヘテロ結合を有する2価の連結基を表し、Yは、下記A、C、又はDで表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記Bで表される構造単位を0～40モル%含む基を表す。nは、10～3500の整数を表す。

【0013】

【化6】



【0014】

前記構造単位A～D中、 R^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、 R^4 は水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-\text{CN}$ を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-\text{COOH}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-\text{CONH}_2$ を表し、 Z^2 は、 $-\text{COOH}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ （アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表す。

【0015】

<2> 前記油溶性ポリマーが、解離性基を有し、かつ該油溶性ポリマーに占める該解離性基は0.2～4.0 mmol/gである前記<1>に記載のインクジェット記録用インクである。

<3> 前記解離性基が、カルボキシル基およびスルホン酸基の少なくとも一方である前記<2>に記載のインクジェット記録用インクである。

<4> 前記着色微粒子が、水相に油溶性染料と油溶性ポリマーとを含有する有機相（油相）を加えて乳化分散してなる前記<1>～<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

【0016】

< 5 > 油溶性染料および光重合性モノマーを含む着色微粒子と、下記一般式 (I) で表される化合物とを含むインクジェット記録用インクである。

【0017】

【化7】

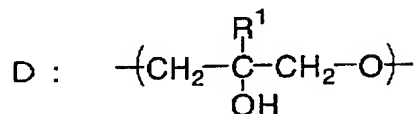
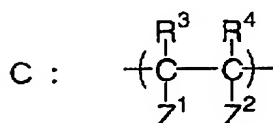
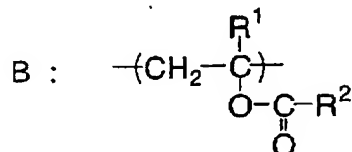
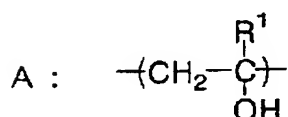


【0018】

前記一般式 (I) 中、Rは、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。Xは、ヘテロ結合を有する2価の連結基を表し、Yは、下記A、C、又はDで表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記Bで表される構造単位を0～40モル%含む基を表す。nは、10～3500の整数を表す。

【0019】

【化8】



【0020】

前記構造単位A～D中、R¹は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、R²は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、R³は水素原子またはメチル基を表し、R⁴は水素原子、-CH₃、-CH₂COOH（アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または-CNを表す。Z¹は、水素原子、-COOH（アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、または-CONH₂を表し、Z²は、-COOH（アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、-SO₃H（アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む）、-OSO₃H（アンモニウム塩、ア

ルカリ金属塩を含む)、 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ を表す。

【0021】

<6> 前記着色微粒子が、水相に油溶性染料と光重合性モノマーとを含有する有機相(油相)を加えて乳化分散してなる前記<5>に記載のインクジェット記録用インクである。

<7> 前記疎水性基が、脂肪族基、芳香族基、または脂環式基である前記<1>~<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

【0022】

<8> 前記Rが、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、及びこれらの誘導体から選択される疎水性重合体の少なくとも一種に由来する基である前記<1>~<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<9> 前記<1>~<8>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成する画像形成方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のインクジェット記録用インクおよびこれを用いた画像形成方法について詳細に説明する。

【0024】

本発明のインクジェット記録用インクは、着色微粒子と以下に示す一般式(I)で表される化合物とで構成され、必要に応じて他の成分を含有することができる。

【0025】

(着色微粒子)

本発明に係る着色微粒子は、油溶性染料と、油溶性ポリマーまたは光重合性モノマーとを少なくとも含有してなり、一般には高沸点有機溶剤を含有してなり、必要に応じて他の成分を含有してなる。

【0026】

ー油溶性染料ー

本発明のインクジェット記録用インクを構成する着色微粒子は、油溶性染料を含んで構成することができる。油溶性染料とは、水に実質的に不溶な色素を意味し、具体的には25℃での水への溶解度（水100gに溶解できる色素の質量）が1g以下であるものを指す。この溶解度の好ましい範囲は0.5g以下であり、より好ましくは0.1g以下である。

【0027】

油溶性染料としては、融点が200℃以下のものが好ましく、150℃以下のものがより好ましく、100℃以下のものが特に好ましい。油溶性染料の融点が低いと、該染料の結晶析出が抑制され、インクジェット記録用インクの分散安定性、および保存経時での保存安定性を向上させることができる。

【0028】

油溶性染料は、一種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて他の水溶性染料、分散染料、顔料等の着色材を含有することもできる。

【0029】

前記油溶性染料としては、例えば、アントラキノン系、ナフトキノン系、スチリル系、インドアニリン系、アゾ系、ニトロ系、クマリン系、メチン系、ポルフィリン系、アザポルフィリン系、フタロシアニン系等の染料が挙げられる。なお、フルカラー印刷用には、通常イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の三原色に黒（K）を加えた、少なくとも4色が必要となる。

【0030】

前記油溶性染料のうち、イエロー系染料としては、任意のものを選択でき、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；ベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のメチン染料；ナフトキノン染料、アントラキノン染料等のキノン系染料等が挙げられ、

これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料、等を挙げることができる。

【0031】

マゼンタ系染料としては、任意のものを選択でき、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；カップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料等のメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料等のカルボニウム染料；ナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のキノン系染料；ジオキサジン染料等の縮合多環系染料、等を挙げることができる。

【0032】

シアン系染料としては、任意のものを選択でき、例えば、インドアニリン染料、インドフェノール染料、あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料等のポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料等のカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；インジゴ・チオインジゴ染料、等を挙げることができる。

【0033】

上記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0034】

前記油溶性染料のうち、好ましい具体例を以下に挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

例えば、C. I. ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34; C. I. ソルベント・イエロー 14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び 162; C. I. ソルベント・レッド 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び 218; C. I. ソルベント・バイオレット 3; C. I. ソルベント・ブルー 2, 11, 25, 35, 38, 67 及び 70; C. I. ソルベント・グリーン 3 及び 7; 並びに C. I. ソルベント・オレンジ 2 等が好ましい。

【0035】

中でも特に、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS (オリエント化学 (株) 製)、Aizen Spilon Blue GNH (保土ヶ谷化学 (株) 製)、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF 社製) 等がより好ましい。

【0036】

また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもでき、その好ましい具体例を以下に挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

例えば、C. I. ディスパーズイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184 : 1, 186, 198, 199, 201, 204, 224 及び 237; C. I. ディスパーズオレンジ 13, 29, 31 : 1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119 及び 163; C. I. ディスパーズレッド 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167 : 1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 25

8, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356 及び 362; C. I. ディスパーズバイオレット 33; C. I. ディスパーズブルー 56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365 及び 368; 並びに C. I. ディスパーズグリーン 6:1 及び 9 等が好ましい。

【0037】

さらに、下記一般式 (1) で表される化合物 (アゾ染料)、および下記一般式 (2) で表される化合物 (アゾメチン染料) が好適に挙げられる。下記一般式 (2) で表されるアゾメチン染料は、写真材料において、カップラー及び現像主薬から酸化によって生成する染料として知られている。

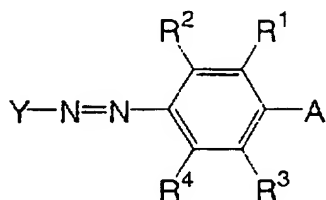
【0038】

なお、以下に一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を説明するが、一般式 (1) 及び一般式 (2) の各基のうち、少なくとも 1 つが以下に示す好ましい範囲を満足する化合物が好ましく、2 つ以上の基が以下に示す好ましい範囲を満足する化合物がより好ましく、全ての基が以下に示す好ましい範囲を満足する化合物が特に好ましい。

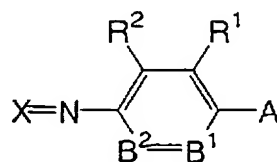
【0039】

【化 9】

一般式 (1)



一般式 (2)



【0040】

前記一般式 (1) 及び一般式 (2) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリー

ルオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基を表す。

これらの中でも、 R^2 としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基が好ましい。

【0041】

前記一般式(1)及び一般式(2)において、Aは、 $-NR^5R^6$ 又はヒドロキシ基を表す。Aとしては、 $-NR^5R^6$ が好ましい。

前記 R^5 及び R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表す。中でも、前記 R^5 及び R^6 としては、各々独立に、水素原子、アルキル基及び置換アルキル基、アリール基及び置換アリール基がより好ましく、水素原子、炭素数が1～18のアルキル基、炭素数が1～18の置換アルキル基が最も好ましい。 R^5 及び R^6 は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0042】

前記一般式(2)において、 B^1 は、 $=C(R^3)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^4)=$ 又は $-N=$ を表す。 B^1 及び B^2 が、同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^3)-$ 、 B^2 が $-C(R^4)=$ となる場合がより好ましい。

【0043】

前記一般式(1)及び一般式(2)において、 R^1 と R^5 と、 R^3 と R^6 とは、及び／又は、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成していてもよい。

【0044】

本明細書において、脂肪族基とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置

換アラルキル基を意味する。前記脂肪族基は、分岐状であってもよいし、また環状であってもよい。前記脂肪族基における炭素数は 1 ~ 2 0 が好ましく、1 ~ 1 8 がより好ましい。

前記アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分は、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基及び置換アラルキル基におけるアルキル部分の置換基としては、前記 R¹、R²、R³及び R⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

前記置換アラルキル基におけるアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基における置換基の例と同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本明細書において、芳香族基とは、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

前記置換アリール基におけるアリール部分は、上記アリール基の場合と同様である。

前記置換アリール基における置換基としては、前記 R¹、R²、R³及び R⁴で挙げた置換基の例と同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

前記一般式 (1) 中、Y は不飽和複素環基を表し、5 員又は 6 員の不飽和複素環が好ましい。複素環に、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。該複素環のヘテロ原子の例には、N、O、及び S を挙げることができる。不飽和複素環としては、例えば、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ピリミジン環、ピリジン環、及びキノリン環等が好ましい。また、前記不飽和複素環基は、前記 R¹ ~ R⁴ で挙げた置換基を有していてもよい。

【 0 0 4 7 】

前記一般式 (2) において、X はカラー写真カプラーの残基を表す。このカプ

ラーとしては、以下のカプラーが好ましい。すなわち、

イエローカプラーとして、米国特許 3,933,501 号、同 4,022,620 号、同 4,326,024 号、同 4,401,752 号、同 4,248,961 号、特公昭 58-10739 号、英国特許 1,425,020 号、同 1,476,760 号、米国特許 3,973,968 号、同 4,314,023 号、同 4,511,649 号、欧州特許 249,473 A 号、同 502,424 A 号の式 (I)、(II) で表されるカプラー、同 513,496 A 号の式 (1)、(2) で表されるカプラー (特に 18 頁の Y-28)、同 568,037 A 号のクレーム 1 の式 (I) で表されるカプラー、米国特許 5,066,576 号のカラム 1 の 45~55 行の一般式 (I) で表されるカプラー、特開平 4-274425 号の段落 [0008] の一般式 (I) で表されるカプラー、欧州特許 498,381 A 1 号の 40 頁のクレーム 1 に記載のカプラー (特に 18 頁の D-35)、同 447,969 A 1 号の 4 頁の式 (Y) で表されるカプラー (特に、Y-1 (17 頁)、Y-54 (41 頁))、米国特許 4,476,219 号のカラム 7 の 36~58 行の式 (II) ~ (4) で表されるカプラー (特に II-17, 19 [カラム 17], II-24 [カラム 19]) 等が挙げられる。

【0048】

マゼンタカプラーとして、米国特許 4,310,619 号、同 4,351,897 号、欧州特許 73,636 号、米国特許 3,061,432 号、同 3,725,067 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 24220 (1984 年 6 月)、同 No. 24230 (1984 年 6 月)、特開昭 60-33552 号、同 60-43659 号、同 61-72238 号、同 60-35730 号、同 55-118034 号、同 60-185951 号、米国特許 4,500,630 号、同 4,540,654 号、同 4,556,630 号、国際公開 WO88/04795 号、特開平 3-39737 号 (L-57 (11 頁右下)、L-68 (12 頁右下)、L-77 (13 頁右下)、欧州特許 456,257 号の [A-4]-63 (134 頁)、[A-4]-73、-75 (139 頁)、同 486,965 号の M-4、-6 (26 頁)、M-7 (27 頁)、同 571,959 A 号の M-45 (19 頁)、特開平 5-204106 号の (M-1) (6 頁)、同 4-3626

31号の段落0237のM-22等が挙げられる。

【0049】

シアンカプラーとして、米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843号のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁)；特開平4-43345号のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁)；特開平6-67385号の請求項1の一般式(Ia)又は(Ib)で表されるカプラー等が挙げられる。

【0050】

その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁,30頁)、EP355,660A(4頁,5頁,45頁,47頁)記載のカプラーも有用である。

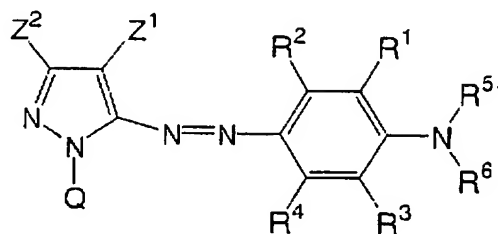
【0051】

前記一般式(1)で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式(3)で表される染料が特に好ましい。

【0052】

【化10】

一般式(3)



【0053】

前記一般式(3)において、Z¹は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表し、 σ_p 値が0.30以上1.0以下の電子吸引性基が好ましい。具体例としては、後述する電子吸引性基が挙げられるが、その中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニ

トロ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数1～12のカルバモイル基、および炭素数1～12のハロゲン化アルキル基がより好ましく、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基がさらに好ましく、シアノ基が特に好ましい。

【0054】

前記一般式(3)中の $R^1 \sim R^6$ は、前記一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ と同義である。また、一般式(3)中の Z^2 は、水素原子、脂肪族基、または芳香族基を表す。

【0055】

前記一般式(3)中のQは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。その中でも、5員環～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましく、芳香族基又は複素環基がより好ましい。前記5員環～8員環は、置換されていてもよく、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。前記非金属原子群としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が好ましい。

【0056】

前記5員環～8員環としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が好適に挙げられ、これらの環がさらに置換基を有する場合、該置換基としては、前記一般式(3)の $R^1 \sim R^4$ で例示した基が好ましい。なお、前記一般式(3)で表される染料の好ましい構造は、特開2001-335714公報に記載がある。

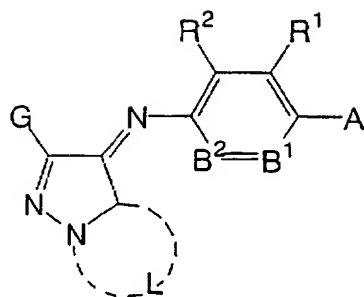
【0057】

前記一般式(2)で表される染料の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式(4)で表される染料が特に好ましい。

【0058】

【化11】

一般式(4)



【0059】

前記一般式(4)において、Gは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基を表す。また、R¹、R²、A、B¹、およびB²は、既述の一般式(2)におけるR¹、R²、A、B¹、およびB²と各々同義であり、それらの好ましい範囲も同様である。

【0060】

Lは、5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表し、該含窒素複素環を形成する原子群は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、又はスルホンアミド基のうち、少なくとも1つで置換されていてもよく、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。

【0061】

前記一般式(4)において、Aとしては-NR⁵R⁶が好ましく、Lとしては5員の含窒素複素環を形成する原子群が好ましく、「5員の含窒素複素環」としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が好ましい。

【0062】

上記の一般式(1)又は(2)で表される化合物(染料)のうち、マゼンタ染

料の例示化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (M-1 ~ M70) が好適に挙げられる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。また、これら例示化合物のほか、特開 2001-240763 公報、特開 2001-181549 公報、特開 2001-335714 公報などに記載の化合物も使用することができる。

【0063】

前記一般式 (3) で表される染料は、例えば、特開 2001-335714 公報、特開昭 55-161856 号公報に記載された方法を参考に合成することができる。また、前記一般式 (4) で表される染料は、例えば、特開平 4-126772 号、特公平 7-94180 号公報、および特開 2001-240763 公報に記載された方法を参考に合成することができる。

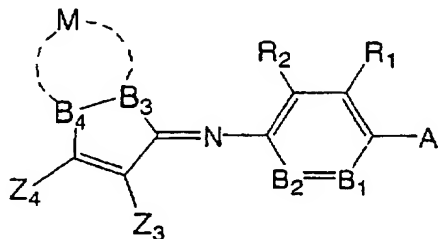
【0064】

上記の一般式 (2) で表される染料の中でも、シアン染料としては、下記一般式 (5) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料が、特に好ましい。

【0065】

【化 12】

一般式 (5)



【0066】

前記一般式 (5) において、R¹、R²、A、B¹及びB²は、既述の一般式 (2) におけるR¹、R²、A、B¹及びB²と各々同義であり、それらの好ましい範囲も同様である。また、Z³及びZ⁴は、各々独立に、既述の一般式 (4) におけるGと同義である。Z³及びZ⁴は、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0067】

Mは、前記一般式 (5) の5員環に縮合した1, 2, 4-トリアゾール環を形

成できる原子団であって、縮合部における2つの原子 B^3 及び B^4 のいずれか一方は窒素原子であり、他方は炭素原子である。

【0068】

さらに、前記一般式(5)で表される染料(ピロロトリアゾールアゾメチン染料)の中でも、 Z^3 がハメット置換基定数 σ_p 値0.30以上の電子吸引性基であるものは吸収がシャープなため好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値0.45以上の電子吸引性基であるものはより好ましく、ハメット置換基定数 σ_p 値0.60以上の電子吸引性基であるものは特に好ましい。そして、 Z^3 及び Z^4 のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上のものは、シアン色として優れた色相を呈することから最も好ましい。

【0069】

なお、前記一般式(5)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料は、置換基を変更することによりマゼンタ染料として用いることもできるが、シアン染料として用いるのが好ましい。

【0070】

ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるため、1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは一般に広く妥当性が認められている。このハメット則で求められた置換基定数には、 σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に記載がなされているが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や、「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。

【0071】

なお、本明細書中において、各置換基の限定や説明をハメットの置換基定数 σ_p を用いて行なうが、これは上記成書に記載された文献既知の値がある置換基のみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包含されるであろう置換基をも含むもので

ある。

【0072】

また、前記一般式(1)～(5)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を用いる。したがって、本発明における σ_p 値はこのような意味で使用する。

【0073】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基〔例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)〕等が挙げられる。

【0074】

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシル基(例えばアセチル)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばm-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えばn-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えばトリフロロメチル)等が挙げられる。

【0075】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えばトリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えばジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、及び複素環(例えば2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)等が挙げられる。

【0076】

σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0077】

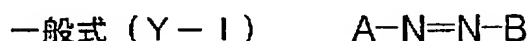
前記一般式(5)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン染料のうち、シアニン染料の例示化合物としては、特願2002-10361号に記載の化合物(C-1~C-9)が好適に挙げられる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。さらに、特開2001-181547公報に記載の例示化合物(染料)も使用することができる。

【0078】

また、前記油溶性染料であるイエロー染料として、下記一般式(Y-I)で表される化合物も好ましい。

【0079】

【化13】



【0080】

前記一般式(Y-I)中のA及びBは、各々独立に、置換されていてもよい複素環基を表す。該複素環基としては、5員環又は6員環で構成された複素環が好ましく、単環構造および2以上の環が縮合した多環構造のいずれであってもよく、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましい。

【0081】

前記一般式(Y-I)中のAで表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラズロピリドン、メルドラム酸、及びこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。その中でも、5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、ピラズロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシー-6-ピリドン、ピラゾ

ロトリアゾールが特に好ましい。

【0082】

前記一般式 (Y-I) 中の B で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが好適に挙げられる。その中でも、ピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがより好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0083】

前記一般式 (Y-I) 中の A、B に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスル

フィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

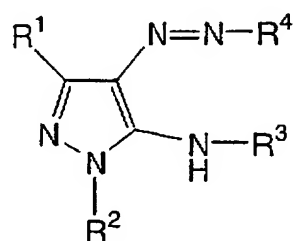
【0084】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の中でも、下記一般式 (Y-II)、(Y-III)、及び (Y-IV) で表される染料がより好ましい。

【0085】

【化14】

一般式 (Y-II)



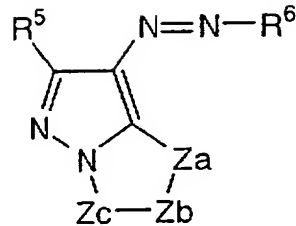
【0086】

前記一般式 (Y-II) において、R¹及びR³は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表し、R²は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基、複素環基を表し、R⁴は複素環基を表す。

【0087】

【化 15】

一般式 (Y-III)



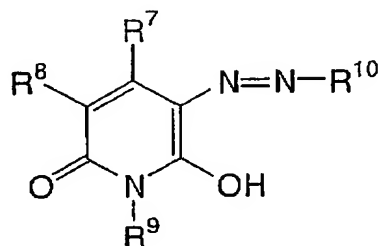
【0088】

前記一般式 (Y-III) において、 R^5 は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基又はイオン性親水性基を表し、 R^6 は複素環基を表し、 Z_a は $-N=$ 、 $-NH-$ 、又は $C(R^{11})=$ を表し、 Z_b 及び Z_c は、各々独立に、 $-N=$ 、又は $C(R^{11})=$ を表す。前記 R^{11} は、水素原子または非金属置換基を表す。

【0089】

【化 16】

一般式 (Y-IV)



【0090】

前記一般式 (Y-IV) において、 R^7 及び R^9 は、各々独立に、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、又はイオン性親水性基を表し、 R^8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基

、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、又はイオン性親水性基を表し、 R^{10} は複素環基を表す。

【0091】

前記一般式 (Y-II)、(Y-III)、及び (Y-IV) における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 または R^9 で表される置換基について以下に詳述する。

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 または R^9 で表されるアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。該アルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が挙げられる。アルキル基の具体例として、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、及び 4-スルホブチルが好適に挙げられる。

【0092】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 または R^9 で表されるシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。該シクロアルキル基としては、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。シクロアルキル基の具体例として、シクロヘキシルが好適に挙げられる。

【0093】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 または R^9 で表されるアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。該アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。アラルキル基の具体例として、ベンジル、2-フェネチルが好適に挙

げられる。

【0094】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸または R⁹で表されるアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。該アリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリール基が好ましく、置換基を有数場合の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、イオン性親水性基が挙げられる。アリール基の具体例として、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルなどが好適に挙げられる。

【0095】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸または R⁹で表されるアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。該アルキルチオ基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。アルキルチオ基の具体例として、メチルチオ、エチルチオが好適に挙げられる。

【0096】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R¹、R²、R³、R⁵、R⁷、R⁸または R⁹で表されるアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。該アリールチオ基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリールチオ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基、及びイオン性親水性基が挙げられる。アリールチオ基の具体例として、フェニルチオ基、p-トリルチオが好適に挙げられる。

【0097】

前記一般式 (Y-II) 中の R²で表される複素環基は、5員又は6員の複素環が好ましく、これらは更に縮環していてもよい。複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。この複素環はさらに置換されていてもよく、該置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同様のものが好適に挙げ

られる。好ましい複素環としては、6員の含窒素芳香族複素環が挙げられ、その中でも、トリアジン、ピリミジン、フタラジンが特に好ましい。

【0098】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好適に挙げられる。

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) の R^1 、 R^3 、 R^5 、又は R^8 で表されるアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。該アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が挙げられる。アルコキシ基の具体例として、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、3-カルボキシプロポキシが好適に挙げられる。

【0099】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。該アリールオキシ基としては、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が挙げられる。アリールオキシ基の具体例として、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ、o-メトキシフェノキシが好適に挙げられる。

【0100】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。該アシルアミノ基としては、炭素数 2 ~ 20 のアシルアミノ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。アシルアミノ基の具体例として、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、3、5-ジスルホベンズアミドが好適に挙げられる。

【0101】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基及び無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。該スル

ホニルアミノ基としては、炭素数 1 ～ 20 のスルホニルアミノ基が好ましく、具体例として、メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノが好適に挙げられる。

【0102】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。該アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。アルコキシカルボニルアミノ基の具体例として、エトキシカルボニルアミノが好適に挙げられる。

【0103】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。該ウレイド基としては、炭素数 1 ～ 20 のウレイド基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基、アリール基が挙げられる。ウレイド基の具体例として、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド及び3-フェニルウレイドが好適に挙げられる。

【0104】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^7 、 R^8 、又は R^9 で表されるアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。該アルコキシカルボニル基としては、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。アルコキシカルボニル基の具体例として、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルが好適に挙げられる。

【0105】

前記一般式 (Y-II) 又は (Y-IV) 中の R^2 、 R^7 、 R^8 、又は R^9 で表されるカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれ、置換基の例にはアルキル基が含まれる。カルバモイル基の具体例としては、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基が好適に挙げられる。

【0106】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれ、前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。スルファモイル基の具体例としては、ジメチルスルファモイル基、ジー (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が好適に挙げられる。

【0107】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル、フェニルスルホニルが好適に挙げられる。

前記一般式 (Y-II) 又は (Y-IV) 中の R^2 、 R^8 で表されるアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。該アシル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアシル基が好ましく、置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が挙げられる。スルホニル基の具体例として、アセチル、ベンゾイルが好適に挙げられる。

【0108】

前記一般式 (Y-IV) 中の R^8 で表されるアルキル基アミノ基、アリール基アミノ基には、置換基を有するアミノ基及び無置換のアミノ基が含まれ、置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基、アリール基、複素環基が挙げられる。アルキルアミノ基およびアリールアミノ基の具体例として、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ及び 2-クロロアニリノが好適に挙げられる。

【0109】

前記一般式 (Y-II) ~ (Y-IV) 中の R^4 、 R^6 、又は R^{10} で表される複素環基は、既述の一般式 (Y-I) の B で表される置換されていてもよい複素環基と同義であり、その好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も同様である。ここでの置換基としては、イオン性親水性基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基、アルキル又はアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、アシルアミノ基等が挙げられ、前記アルキル基及びアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

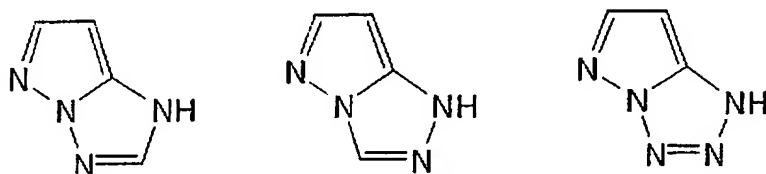
【0110】

前記一般式 (Y-III) において、Z a は $-N=$ 、 $-NH-$ 、又は $C(R^{11})=$ を表す。Z b 及び Z c は、各々独立に $-N=$ 又は $C(R^{11})=$ を表す。前記 R^{11} は、水素原子又は非金属置換基を表す。 R^{11} で表される非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はイオン性親水性基が好ましく、これら各基は前記一般式 (Y-II) 中の R^1 で表される各基と同義であり、その好ましい例も同様である。

【0111】

前記一般式 (Y-III) に含まれる 2 つの 5 員環が縮合してなる複素環の骨格例を下記に示す。

【化 17】



【0112】

R^{11} で表される非金属置換基の各々は更に置換基を有していてもよく、かかる場合の置換基の例としては、既述の一般式 (Y-I) 中の A 又は B で表される複素環に置換してもよい置換基が挙げられる。

【0113】

前記一般式 (Y-I) で表される染料の具体例としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (Y-101~Y-155) が好適に挙げられるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号公報を参考に合成できる。

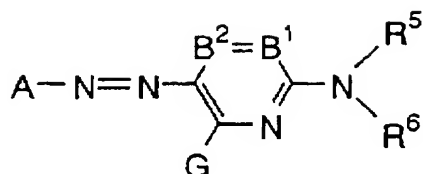
【0114】

更に、本発明に係る油溶性染料として、下記一般式 (M-I) で表される化合物 (以下、「アゾ染料」ということがある。) も好ましい。以下、一般式 (M-I) で表される化合物について説明する。

【0115】

【化 18】

一般式 (M-I)



【0116】

前記一般式 (M-I) において、Aは、5員複素環ジアゾ成分 (A-NH₂) の残基を表し、B¹及びB²については、B¹が=C R¹-を表しかつB²が-C R²=を表すか、あるいはB¹及びB²のいずれか一方が窒素原子を、他方が=C R¹-又は-C R²=を表す。

【0117】

前記一般式 (M-I) 中のR⁵及びR⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0118】

前記一般式 (M-I) 中のG、R¹、及びR²は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリアル基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又はヘテロ環チオ基を表す。各基は

更に置換されていてもよい。また、 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 は互いに結合して5員環もしくは6員環を形成してもよい。

【0119】

前記一般式 (M-I) で表される化合物について更に詳細に説明する。

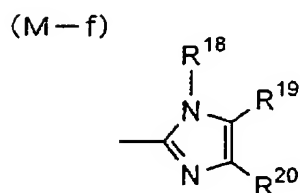
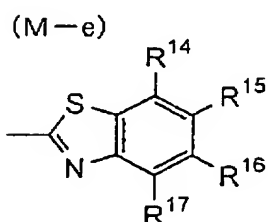
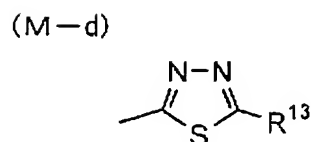
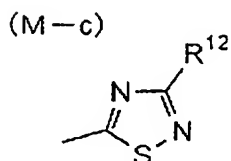
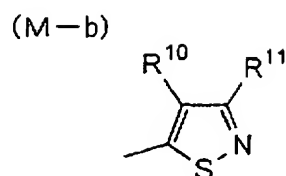
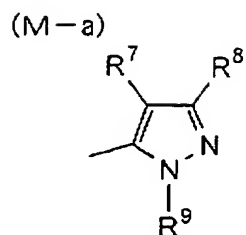
前記一般式 (M-I) 中のAで表される「5員複素環ジアゾ成分 ($A-NH_2$) の残基」の、該5員複素環のヘテロ原子の例としては、N、O、Sを挙げることができる。好しくは、含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例としては、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。

【0120】

中でも、下記一般式 (M-a) ~ (M-f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0121】

【化19】



【0122】

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) 中の $R^7 \sim R^{20}$ は、後に説明する一般式 (M-I) 中の G、 R^1 及び R^2 と同じ基を表す。

【0123】

前記一般式 (M-a) ~ (M-f) の中でも、一般式 (M-a) 又は一般式 (M-b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環が好ましく、最も好ましいのは一般式 (M-a) で表されるピラゾール環である。

【0124】

前記一般式 (M-I) 中の B^1 及び B^2 については、 B^1 が $=CR^1-$ を表しかつ B^2 が $-CR^2=$ を表すか、あるいは B^1 及び B^2 のいずれか一方が窒素原子を、他方が $=CR^1-$ 又は $-CR^2=$ を表すが、 B^1 が $=CR^1-$ を表しかつ B^2 が $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

【0125】

上記の R^5 又は R^6 で表される基の中でも、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリースルホニル基が好ましく、

更には水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基が好ましい。最も好ましくは、水素原子、アリール基、又は複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。但し、 R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0126】

前記G、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0127】

前記一般式(M-I)中のGの好ましい基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基若しくはアリール基若しくは複素環基で置換されたアミノ基、又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0128】

前記一般式 (M-I) 中の B^1 、 B^2 を構成する R^1 、 R^2 の好ましい基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0129】

前記一般式 (M-I) において、 R^1 と R^5 、または R^5 と R^6 は、互いに結合して 5～6 員環を形成してもよい。また、一般式 (M-I) 中の A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G で表される各基が更に置換基を有する場合の置換基としては、既述の前記 G、 R^1 、 R^2 で挙げた基を挙げることができる。

【0130】

以下、G、 R^1 及び R^2 で表される各基について詳しく説明する。

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表される脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20 であることが好ましく、1～16 であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

【0131】

本明細書中において、芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表される芳香族基の炭素数としては、6～20 が好ましく、6～16 が更に好ましい。芳香族基の

例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が挙げられる。

【0132】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表される複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環、又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員又は6員環の複素環基が好ましい。置換基の例としては、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、及びイオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例としては、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、及び2-フリル基が含まれる。

【0133】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の例としては、各々、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基を挙げることができる。

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアルキルスルフィニル基及びアリールスルフィニル基の例としては、各々、メタンスルフィニル基、フェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0134】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素数1～12のアシル基が好ましい。ここでの置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例としては、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0135】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアミノ基には、アルキル基、アリール基、又は複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基、及び複素環基はさらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。

アルキルアミノ基としては、炭素数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。さ

らに有する置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が挙げられる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素数6～12のアリールアミノ基が好ましい。さらに有する置換基の例としてはハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基、2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0136】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素数1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0137】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素数6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基、o-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0138】

前記一般式(M-I)のG、 R^1 又は R^2 で表されるアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素数2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ、3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0139】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素数 1～12 のウレイド基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基、アリール基が含まれる。ウレイド基の例としては、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0140】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例としては、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0141】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例としては、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0142】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素数 1～12 のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の例としては、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシベンゼンスル

ホニルアミノ基が含まれる。

【0143】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例としては、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0144】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基を有する場合の置換基の例としてはアルキル基が含まれる。スルファモイル基の例としては、ジメチルスルファモイル基及びジー (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0145】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0146】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素数 1 ~ 12 のアシルオキシ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としては、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例としては、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0147】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基を有する場合の置換基の例としては、アルキル基が含まれる。カ

ルバモイルオキシ基の例としては、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0148】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素数 7 ~ 12 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0149】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素数 7 ~ 12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例としては、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0150】

前記一般式 (M-I) の G、 R^1 又は R^2 で表されるアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及びヘテロ環チオ基と、無置換のアルキル、アリール及びヘテロ環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及びヘテロ環チオ基としては、炭素数 1 ~ 12 のものが好ましい。置換基を有する場合の置換基の例としてはイオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及びヘテロ環チオ基の例としては、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

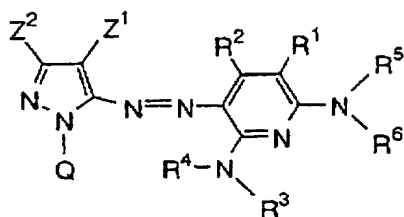
【0151】

本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式 (M-II) で表される化合物である。

【0152】

【化 20】

一般式 (M-11)



【0153】

前記一般式 (M-II) において、 Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子求引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が 0.30 ~ 1.0 の電子求引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも炭素数 2 ~ 12 のアシル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリールスルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のカルバモイル基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0154】

前記一般式 (M-II) 中の R^1 、 R^2 、 R^5 、及び R^6 は、各々既述の一般式 (M-I) における R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 と各々同義である。

前記一般式 (M-II) 中の R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。その中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

前記一般式 (M-II) 中の Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

前記一般式 (M-II) 中の Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、又は複素環

基を表す。その中でも、Qは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であつても不飽和結合を有していてもよい。その中でも、特に、芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子及び炭素原子が挙げられる。5～8員環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環、及びチアン環等が挙げらる。

【0155】

前記一般式(M-II)で説明した各基は、更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合の該置換基としては、前記一般式(M-I)で説明した置換基、G、 R^1 及び R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0156】

ここで、一般式(M-II)中の Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則については既述の通りであり、一般式(M-I)及び(M-II)の中にベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として置換位置に関係なく σ_p 値を用いる。本発明においては、 σ_p 値をこのような意味で使用する。ハメット置換基定数 σ_p 値が、0.60以上の電子求引性基、0.45以上の電子求引性基、0.30以上の電子求引性基、0.20以上の電子求引性基の具体例については既述の通りである。

【0157】

前記一般式(M-I)で表される化合物として、特に好ましい R^5 、 R^6 、A、 B^1 、 B^2 及びGの組み合わせは以下の通りである。

(イ) R^5 及び R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、

複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。但し、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることはない。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアジアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B^1 及び B^2 は、各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ であり、かつ R^1 及び R^2 の各々は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシ基である。

【0158】

なお、前記一般式(M-I)で表される化合物において、 R^5 、 R^6 、A、 B^1 、 B^2 及びGの好ましい組み合わせは、 R^5 、 R^6 、A、 B^1 、 B^2 及びGの少なくとも1つが上記(イ)～(ニ)に記載の好ましい基である化合物が好ましく、2つ以上が上記(イ)～(ニ)に記載の好ましい基である化合物がより好ましく、全てが上記(イ)～(ニ)に記載の好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0159】

前記一般式(M-I)で表される化合物の例示化合物としては、特願2002-10361号に記載の化合物(a-1～a-27、b-1～b-6、c-1～c-3、d-1～d-4、e-1～e-4)が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

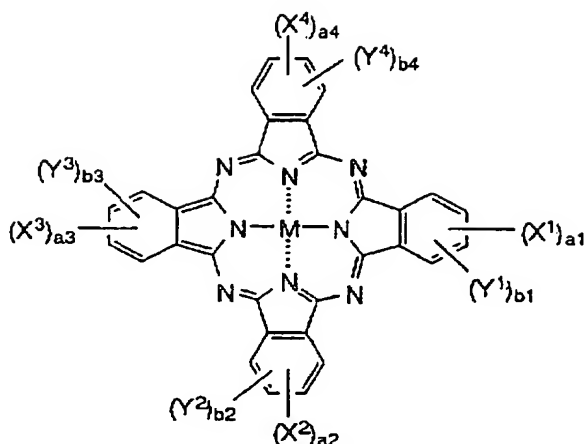
【0160】

本発明に係る油溶性染料としては、下記一般式(C-I)で表される化合物(以下、「フタロシアニン染料」ということがある。)も好ましい。以下、一般式(C-I)で表される化合物について説明する。

【0161】

【化 2 1】

一般式 (C-I)



【0162】

前記一般式 (C-I) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $-SO-Z^1$ 、 $-SO_2-Z^1$ 、又は $-SO_2NR^{21}R^{22}$ を表す。 Z^1 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0163】

前記 R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。但し、 R^{21} 及び R^{22} の両方が水素原子であることはない。

。

【0164】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表される、置換又は無置換のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有する場合の置換基と同じものが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0165】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表される、置換基を有するシクロアルキル基又は無置換のシクロアルキル基としては、炭素数 5 ~ 30 のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有する場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0166】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表される置換基を有するアルケニル基又は無置換のアルケニル基としては、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有する場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0167】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表される、置換基を有するアラルキル基又は無置換のアラルキル基としては、炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有する場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

【0168】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表されるアリール基の置換基としては、後述の Z^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 が更に置換基を有する場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子

、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基が更に好ましい。

【0169】

前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表されるヘテロ環基としては、5員環または6員環が好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても、非芳香族ヘテロ環であってもよい。

【0170】

以下、前記一般式 (C-I) の R^{21} 、 R^{22} 又は Z^1 で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば2位、3位、4位での置換が可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。この中でも、芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。これらは置換基を有していてもよい。

【0171】

前記一般式 (C-I) 中の Y¹、Y²、Y³ 及び Y⁴ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0172】

これらの中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0173】

前記一般式 (C-I) 中の Z¹、R²¹、R²²、Y¹、Y²、Y³ 及び Y⁴ が更に置換基を有することが可能なときは、以下の置換基を更に有してもよい。すなわち、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数 1～30 の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数 7～30 のアラルキル基、炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 2～30 の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数 3～30 の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数 3～30 の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-

ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-tert-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、

【0174】

アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

【0175】

アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例

例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基)等が挙げられる。

【0176】

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、各々、 $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表し、 $a_1 \sim a_4$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ は各々独立に0～4の整数を表す。ただし、 $a_1 \sim a_4$ の総和は2以上である。ここで、 $a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ が2以上の整数を表すとき、複数の $X_1 \sim X_4$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ は各々同一でも異なってもよい。

【0177】

a_1 及び b_1 は、各々独立に、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす0～4の整数を表し、特に好ましくは、 $a_1 = 1$ かつ $b_1 = 3$ 、または $a_1 = 2$ かつ $b_1 = 2$ を表す組み合わせであり、その中でも $a_1 = 1$ かつ $b_1 = 3$ の組み合わせが最も好ましい。

【0178】

a_2 及び b_2 は、各々独立に、 $a_2 + b_2 = 4$ の関係を満たす0～4の整数を表し、特に好ましくは、 $a_2 = 1$ かつ $b_2 = 3$ 、または $a_2 = 2$ かつ $b_2 = 2$ を表す組み合わせであり、その中でも $a_2 = 1$ かつ $b_2 = 3$ の組み合わせが最も好ましい。

【0179】

a_3 及び b_3 は、各々独立に、 $a_3 + b_3 = 4$ の関係を満たす0～4の整数を表し、特に好ましくは、 $a_3 = 1$ かつ $b_3 = 3$ 、または $a_3 = 2$ かつ $b_3 = 2$ を

表す組み合わせであり、その中でも $a_3 = 1$ かつ $b_3 = 3$ の組み合わせが最も好ましい。

【0180】

a_4 及び b_4 は、各々独立に、 $a_4 + b_4 = 4$ の関係を満たす 0～4 の整数を表し、特に好ましくは、 $a_4 = 1$ かつ $b_4 = 3$ 、または $a_4 = 2$ かつ $b_4 = 2$ を表す組み合わせであり、その中でも $a_4 = 1$ かつ $b_4 = 3$ の組み合わせが最も好ましい。

【0181】

M は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。M として好ましいものは、水素原子、金属原子として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等、酸化物として、VO、GeO 等、水酸化物として、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂ 等、ハロゲン化物として、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl 等、が挙げられる。これらの中でも特に、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

【0182】

また、L (2 価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、Pc-M-L-M-Pc) 又は 3 量体を形成してもよく、その場合の M は、各々、同一であっても異なるものであってもよい。

【0183】

L で表される 2 価の連結基は、オキシ基 (—O—)、チオ基 (—S—)、カルボニル基 (—CO—)、スルホニル基 (—SO₂—)、イミノ基 (—NH—)、又はメチレン基 (—CH₂—) が好ましい。

【0184】

前記一般式 (C-I) で表される化合物として、特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

$X^1 \sim X^4$ としては、各々独立に、 $-\text{SO}_2-\text{Z}^1$ 又は $-\text{SO}_2\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ が特に

好ましい。Z¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。R²¹及びR²²は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。Y¹～Y⁴は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。a¹～a⁴は、各々独立に、1又は2が好ましく、特に1が好ましい。b¹～b⁴は、各々独立に、3又は2が好ましく、特に3が好ましい。Mは、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、中でも特にCuが最も好ましい。

【0185】

前記一般式(C-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

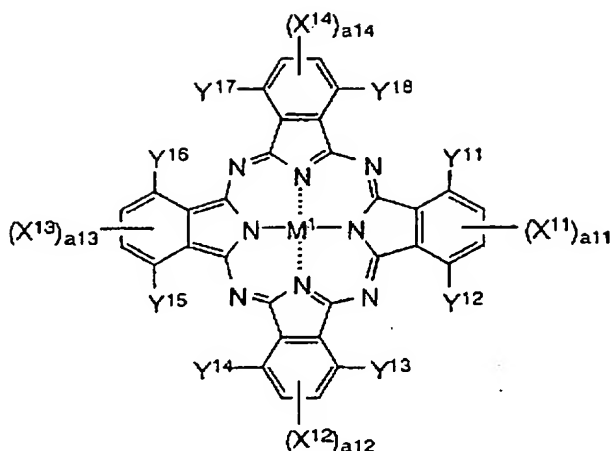
【0186】

前記一般式(C-I)で表される化合物の中でも、下記一般式(C-II)で表される化合物がより好ましい。

【0187】

【化 2 2】

一般式 C - I I



【0188】

前記一般式 (C-II) において、X¹¹~X¹⁴、Y¹¹~Y¹⁸は、前記一般式 (C-I) 中のX¹~X⁴、Y¹~Y⁴と各々同義であり、好ましい例も同様である。また、M¹は、前記一般式 (C-I) 中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0189】

具体的には、前記一般式 (C-II) 中、X¹¹、X¹²、X¹³及びX¹⁴は、各々独立に、-SO-Z¹¹、-SO₂-Z¹¹、又は-SO₂NR²³R²⁴を表す。ここで、Z¹¹は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。前記R²³は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、前記R²⁴は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0190】

前記一般式 (C-II) 中の Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} 、 Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} 、 Y^{17} 及び Y^{18} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシ基、又はスルホ基を表し、各基はさらに置換基を有していてもよい。

【0191】

$a_{11} \sim a_{14}$ は、 $X^{11} \sim X^{14}$ の置換基数を表し、各々独立に 0～2 の整数を表すが、全てが同時に 0 を表すことはない。なお、 $a_{11} \sim a_{14}$ が 2 を表すとき、2 つの $X^{11} \sim X^{14}$ は各々同一でも異なってもよい。 M^1 は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表す。

【0192】

前記一般式 (C-II) 中、好ましくは、 $a_{11} \sim a_{14}$ は各々独立に、 $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 8$ を満たす 1 又は 2 の整数を表し、特に好ましくは、 $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ を満たす 1 又は 2 の整数である。その中でも、特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ である。

【0193】

前記一般式 (C-II) で表される化合物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。すなわち、 $X^{11} \sim X^{14}$ としては、各々独立に $-SO_2-Z^{11}$ 又は $-SO_2NR^{23}R^{24}$ が特に好ましい。 Z^{11} としては、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。前記 R^{23} としては、水素原子、置換若しくは無置換のア

ルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。前記 R^{24} としては、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。 $Y^{11} \sim Y^{18}$ としては、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、及びシアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a^{11} \sim a^{14}$ としては、各々独立に、1又は2であるのが好ましく、特に全てが1であるのが好ましい。 M^1 は、水素原子、金属元素若しくはその酸化物、水酸化物、又はハロゲン化物を表し、特に、Cu、Ni、Zn、Alが好ましく、その中でもCuが最も好ましい。

【0194】

前記一般式 (C-II) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0195】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、その合成法によって不可避免的に置換基 R_n ($n = 1 \sim 4$) 及び Y_q ($q = 1 \sim 4$) の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、これら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明は、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。

【0196】

本発明においては、前記一般式 (C-I) 又は (C-II) で表される化合物であるフタロシアニン系色素類縁体混合物を、置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

(1) β -位置換型: (2 及び/又は 3 位、6 及び/又は 7 位、10 及び/又は

11位、14及び／又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

(2) α -位置換型: (1及び／又は4位、5及び／又は8位、9及び／又は12位、13及び／又は16位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

(3) α , β -位混合置換型: (1~16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン系染料)

【0197】

本明細書中において、構造（特に、置換位置）が異なるフタロシアニン系染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0198】

フタロシアニン系の誘導体は、例えば、白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(p.1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共著、VCH発行‘Phthalocyanines-Properties and Applications’ (p.1~54)等に記載、引用若しくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0199】

本発明の一般式(C-I)で表される化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号の各公報などに記載されているように、例えば、無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

【0200】

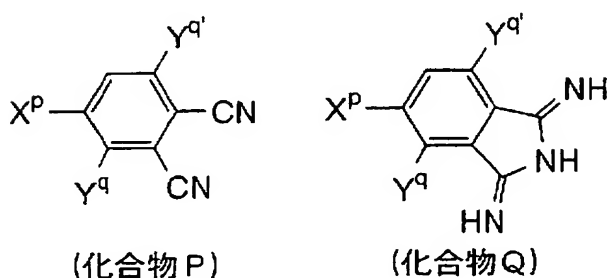
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を多くフタロシアニン核に導入すると、酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0201】

それに対して、前記一般式 (C-II) で表される化合物は、例えば、下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) 及び／又はジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を、下記一般式 (C-III) で表される金属誘導体と反応させて得られる化合物から誘導できる。

【0202】

【化23】



【0203】

化合物 P、Q 中、p は、11～14 を表し、q 及び q' は、各々独立に 11～18 を表す。

【0204】



前記一般式 (C-III) において、M は、前記一般式 (C-I) ～ (C-II) における M または M¹ と同義であり、Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価又は 2 価の配位子を表し、d は 1～4 の整数を表す。

【 0 2 0 5 】

すなわち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記合成法は一般式（C-I）で表される化合物の合成法と比較して極めて優れている。

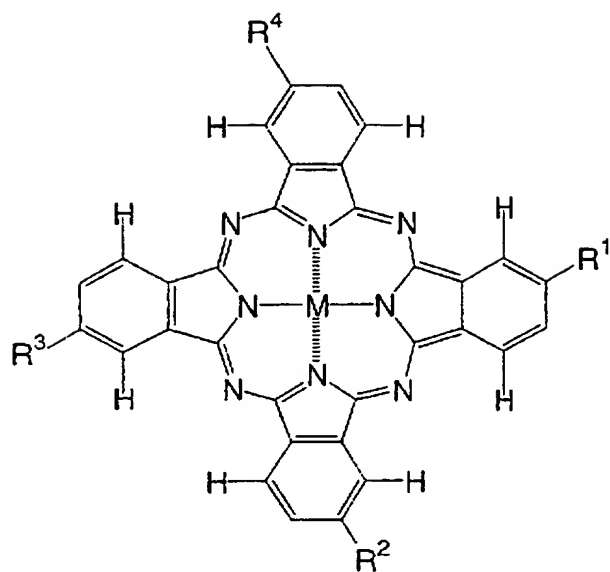
【 0 2 0 6 】

このように得られた前記一般式（C-II）で表される化合物は、通常、XPの各置換位置における異性体である、下記一般式（C-II-1）～（C-II-4）で表される化合物の混合物、即ち β -位置換型（2 及び／又は 3 位、6 及び／又は 7 位、1 0 及び／又は 1 1 位、1 4 及び／又は 1 5 位に特定の置換基を有するフタロシアニン系染料）となっている。

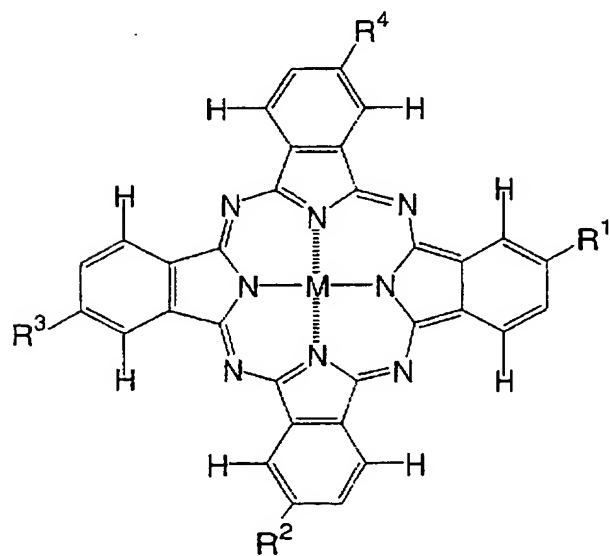
【 0 2 0 7 】

【化 2 4】

一般式 (C-11-1)



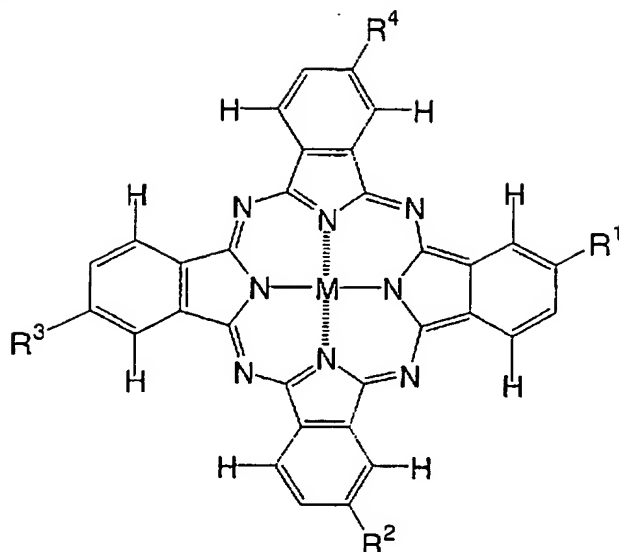
一般式 (C-11-2)



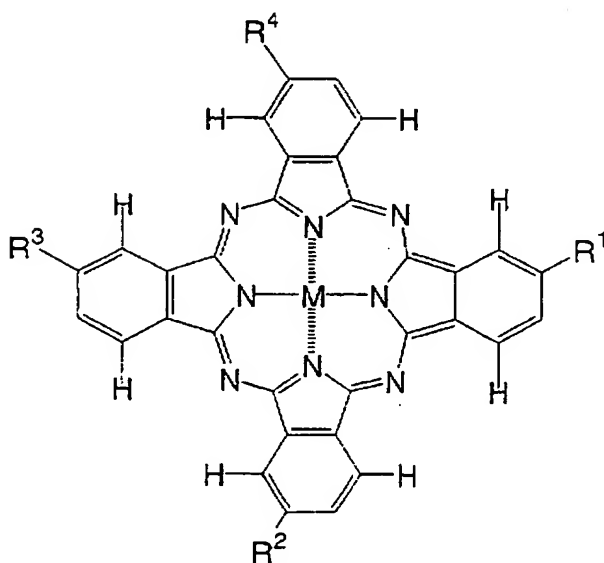
【0208】

【化 25】

一般式 (C-11-3)



一般式 (C-11-4)



【0209】

前記一般式 (C-II-1) ~ (C-II-4) において、 $R^1 \sim R^4$ は、前記一般式 (C-II) における $(X^{11})_{a11} \sim (X^{14})_{a14}$ と同義である。

【0210】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出されている。

中でも α , β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にある。

【0211】

前記一般式 (C-I) 又は (C-II) で表される化合物の例示化合物としては、特願 2002-10361 号に記載の化合物 (C-101~C-120) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0212】

前記一般式 (C-I) で表される化合物は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式 (C-II) で表される化合物は、特開 2000-292645、特開 2001-237090、特開 2001-243524、特開 2001-280387 の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0213】

油溶性染料のインクジェット記録用インクにおける含有量としては、該インクの全質量に対して、0.05~50 質量%が好ましく、0.1~10 質量%がより好ましい。

【0214】

—油溶性ポリマー—

本発明のインクジェット記録用インクを構成する着色微粒子は、少なくとも一種の油溶性ポリマーを用いて構成することができる。油溶性ポリマーの構造としては、重縮合で得られるポリマー、ビニルモノマーから得られるポリマーなどが挙げられる。該油溶性ポリマーを含有することにより、任意に選択した被記録材に形成された画像の画像安定性、すなわち耐水性、耐光性（特に対オゾン性）、および耐擦過性を向上させることができる。以下、油溶性ポリマーについて詳述する。

【0215】

前記油溶性ポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体を用いてもよく、任意のモノマーを自由に組み

合わせた共重合体を用いてもよい。また、使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意のものが使用可能である。

【0216】

前記重縮合で得られるポリマーとしては、ポリエステル系のポリマーが好ましく、例えば、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独あるいは二種類以上のモノマーを組み合わせさせて重合させた樹脂等が挙げられる。

【0217】

前記多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる。

【0218】

前記多価アルコール類としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジ

メタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエステル、ポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。

また、前記多価カルボン酸類と前記多価アルコール類との単独、あるいは二種類以上組み合わせて重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものを使用することもできる。

【0219】

前記ビニルモノマーから得られるポリマーとしては、下記に具体例として示したモノマー群から選ばれる任意のモノマーの単独重合体でもよく、任意のモノマーを自由に組み合わせた共重合体でもよい。使用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合法で重合可能なものであれば、任意の物が使用可能である。

また、以下にモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0220】

モノマー群としては、例えば、オレフィン類、 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類、 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体、 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類、スチレン及びその誘導体、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、その他の重合性単量体などが挙げられる。

【0221】

前記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0222】

前記 α , β -不飽和カルボン酸及びその塩類としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなどが挙げられる。

【0223】

前記 α , β -不飽和カルボン酸の誘導体としては、アルキルアクリレート（例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -ドデシルアクリレート等）、置換アルキルアクリレート（例えば、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、アリルアクリレート等）、アルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -ドデシルメタクリレート等）、置換アルキルメタクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、 ω -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシエチレンの付加モル数=2~100のもの）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数=2~100のもの）、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート等）、不飽和ジカルボン酸の誘導体（例えば、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル等）、多官能エステル類（例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントトラメタクリレート等）などが挙げられる。

【0224】

前記 α , β -不飽和カルボン酸のアミド類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなどが挙げられる。

【0225】

前記スチレン及びその誘導体としては、スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなどが挙げられる。

【0226】

前記ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

前記ビニルエステル類としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなどが挙げられる。

その他の重合性単量体としては、N-ビニルピロリドン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリン、ジビニルスルホンなどが挙げられる。

【0227】

前記モノマーを組み合わせた共重合により合成される、本発明の油溶性ポリマーの中でも、主成分がアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルエステル、ビニルエーテル、オレフィン等の単独重合体、又は共重合体からなるものが好ましく選択される。

【0228】

以下に、本発明の好ましい油溶性ポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を表す。

【0229】

- (P-1) ポリ (N-tert-ブチルアクリルアミド)
- (P-2) ポリ (シクロヘキシルメタクリレート)
- (P-3) ポリ (n-ブチルアクリレート)
- (P-4) ポリ (メチルメタクリレート)
- (P-5) ポリ (エチルメタクリレート)
- (P-6) ポリ (N-シクロヘキシルアミド)
- (P-7) ポリ (N-sec-ブチルアクリルアミド)
- (P-8) ポリ (N、N-ジ-n-プロピルアクリルアミド)
- (P-9) N-tert-ブチルアクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体 (80/20)
- (P-10) メチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (98/2)

【0230】

- (P-11) メチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート共重合体 (91/5/4)
- (P-12) ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩/2-アセトアセトキシエチルメタクリレート共重合体 (90/6/4)
- (P-13) ブチルアクリレート/スチレン/メタクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (55/29/11/5)
- (P-14) ブチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体 (85/10/5)

(P-15) ポリスチレン

(P-16) ポリ(4-アセトキシスチレン)

(P-17) スチレン/メチルメタクリレート/アクリル酸ナトリウム塩共重合体(45/50/5)

(P-18) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール/エチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体(74/23/3)

(P-19) N-tert-ブチルアクリルアミド/3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸共重合体(99/1)

(P-20) N-tert-ブチルアクリルアミド/メチルアクリレート共重合体(50/50)

【0231】

(P-21) メチルメタクリレート/メチルアクリレート共重合体(50/50)

(P-22) N-tert-ブチルアクリルアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩共重合体(99/1)

(P-23) N-tert-ブチルアクリルアミド/n-ブチルアクリレート共重合体(50/50)

(P-24) スチレン/ブタジエン/アクリル酸共重合体(85/12/3)

(P-25) スチレン/ブタジエン共重合体(90/10)

(P-26) アクリル酸エチル/スチレン/ブタジエン共重合体(40/50/10)

(P-27) スチレン/メチルメタクリレート共重合体(80/20)

(P-28) エチルアクリレート/スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム共重合体(55/40/5)

(P-29) n-ブチルアクリレート/スチレン共重合体(40/60)

(P-30) n-ブチルアクリレート/t-ブチルアクリレート/アクリル酸共重合体(47/50/3)

【0232】

- (P-31) 2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン共重合体 (50/50)
- (P-32) ポリ n-ブチルメタクリレート
- (P-33) n-ブチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (90/10)
- (P-34) 2-エチルヘキシルメタクリレート／スチレン／2-ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体 (40/40/18/2)
- (P-35) n-ドデシルメタクリレート／メチルメタクリレート／スチレン／スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 (45/25/25/5)
- (P-36) ベンジルメタクリレート／メチルアクリレート共重合体 (80/20)
- (P-37) スチレン／n-ブチルアクリレート／アリルメタクリレート共重合体 (40/30/30)
- (P-38) 2-エチルヘキシルメタクリレート／スチレン／アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (30/35/30/5)
- (P-39) 酢酸ビニル (単独重合体)
- (P-40) t-ブチルアクリルアミド／n-ブチルアクリレート／2-カルボキシエチルアクリレート共重合体 (45/45/10)
- (P-41) メチルアクリレート／2-アセトアセトキシエチルメタクリレート／アクリル酸共重合体 (80/17/3)
- (P-42) t-ブチルアクリルアミド／n-ブチルアクリレート共重合体 (50/50)

【0233】

さらに上記の中でも、解離性基を有する油性ポリマーが好ましく、解離性基として、カルボキシル基およびスルホン酸基の少なくとも一方を有する油性ポリマーが最も好ましい。上記の解離性基の油性ポリマーにおける存在割合としては、0.2～4.0 mmol/g が好ましく、0.4～2.0 mmol/g がより好ましい。また、油性ポリマーは、一種単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0234】

前記油溶性ポリマーの重合には、重合開始剤が一般に用いられる。

重合開始剤としては、アゾビス化合物、パーオキシド、ヒドロパーオキシド、レドックス触媒などが挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、 t -ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド、イソプロピルパーカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等のアゾ化合物などが好ましく、その中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

【0235】

ここでは、前記油溶性ポリマーを乳化重合により合成する場合について説明する。油溶性ポリマーは、乳化重合法により合成することができるが、その際用いる乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤の他、水溶性ポリマー等が挙げられる。その具体例としては、例えば、ラウリン酸ソーダ、ドデシル硫酸ナトリウム、1-オクトキシカルボニルメチル-1-オクトキシカルボニルメタンスルホン酸ナトリウム、ラウリルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-2-エチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリビニルアルコール、特公昭53-6190号公報に記載の乳化剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。

【0236】

油溶性ポリマーを乳化重合により合成する場合、その目的に応じて、重合開始剤、濃度、重合温度、反応時間などを幅広く、かつ容易に変更できる。また、乳



化重合反応は、モノマー、界面活性剤、水性媒体を、予め反応容器に全量入れておき、開始剤を投入して行なってもよく、必要に応じてモノマー、開始剤溶液のいずれか、若しくはその両者の一部あるいは全量を滴下しながら行なってもよい。

【0237】

また、油溶性ポリマーは、ポリマーラテックスであってもよく、油溶性ポリマーラテックスは、通常の乳化重合法の手法を用いることによって容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については、「合成樹脂エマルジョン」（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行、1978）、「合成ラテックスの応用」（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行、1993）、「合成ラテックスの化学」（室井宗一著、高分子刊行会発行、1970）に詳細な記載がある。

その他、溶液重合や塊状重合によっても、乳化重合と同様に油溶性ポリマーを合成することができる。

【0238】

前記油溶性ポリマーは、前記油溶性染料と共に溶解されて有機相（着色微粒子）を構成するのに用いられる。本発明のインクジェット記録用インクは、得られた有機相（油相）を水性媒体（水相）に加えて乳化分散することによっての調製される。

【0239】

本発明に係る着色微粒子を構成する油溶性ポリマーの含有量としては、前記油溶性染料の質量に対して、10～500質量%が好ましく、20～300質量%がより好ましい。

【0240】

—光重合性モノマー—

本発明のインクジェット記録用インクを構成する着色微粒子は、少なくとも一種の光重合性モノマーを用いて構成することができる。光重合性モノマーは、紫外線等の光によって重合硬化するものであり、印字後に光照射されて重合硬化させることで形成画像は任意に選択された被記録材に固定され、画像の画像安定性

、すなわち耐水性、耐光性（特に対オゾン性）、および耐擦過性を向上させることができる。

【 0 2 4 1 】

前記光重合性モノマーとしては、例えば、ラジカル重合系モノマー、カチオン重合系モノマー等が好適に挙げられる。ラジカル重合系としては、アクリレート系、不飽和ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系が挙げられ、カチオン重合系としては、エポキシ系、オキセタン系、ビニルエーテル系が挙げられる。

【 0 2 4 2 】

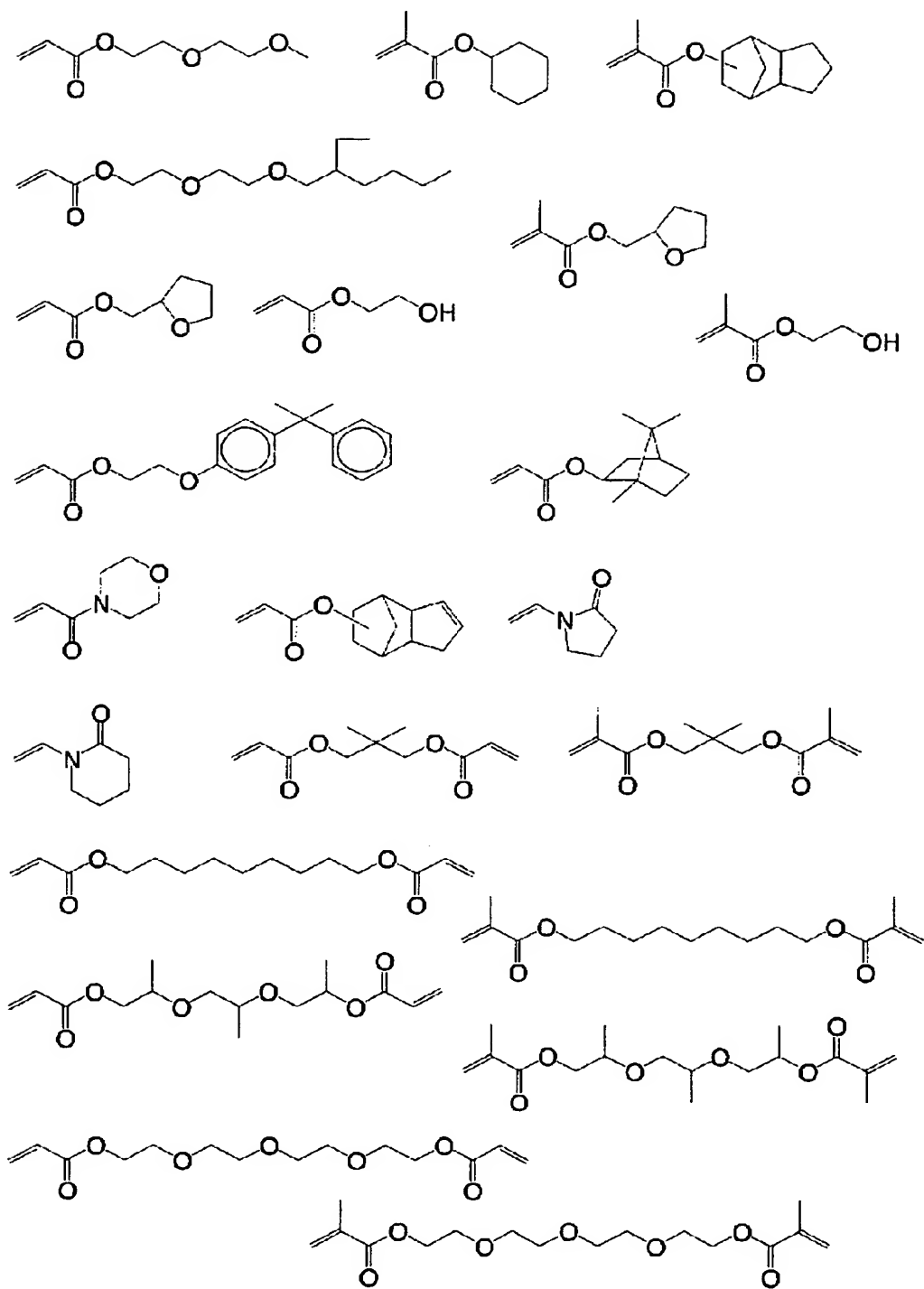
前記光重合性モノマーは、例えば、インクジェット記録用インクの調製に際して以下のように用いることができる。すなわち、紫外線により重合する光重合性モノマーを、好ましくは後述の光重合開始剤と共に油溶性染料と溶解して油相とした後水相に加えて乳化し、これに更に高沸点の水可溶性有機溶剤や粘度調整剤等の添加剤を加えることによって、インクジェット記録用インクとして調製できる。このインクジェット記録用インクを用いた画像形成では、インクジェット記録用インクを吐出して画像を印字した後、画像面に紫外線等の光を照射する工程が設けられ、該工程を経ることで形成画像は被記録材に固定される。

【 0 2 4 3 】

以下、前記ラジカル重合系モノマーの具体例を示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

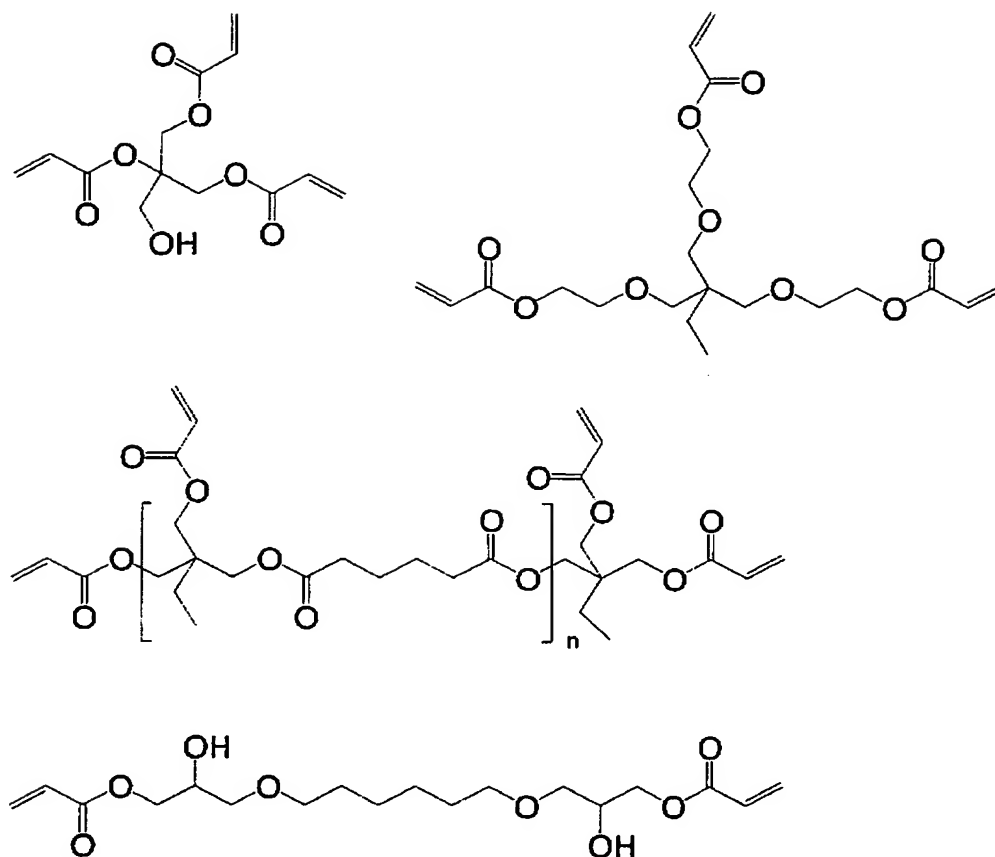
【 0 2 4 4 】

【化 26】



【0245】

【化 27】

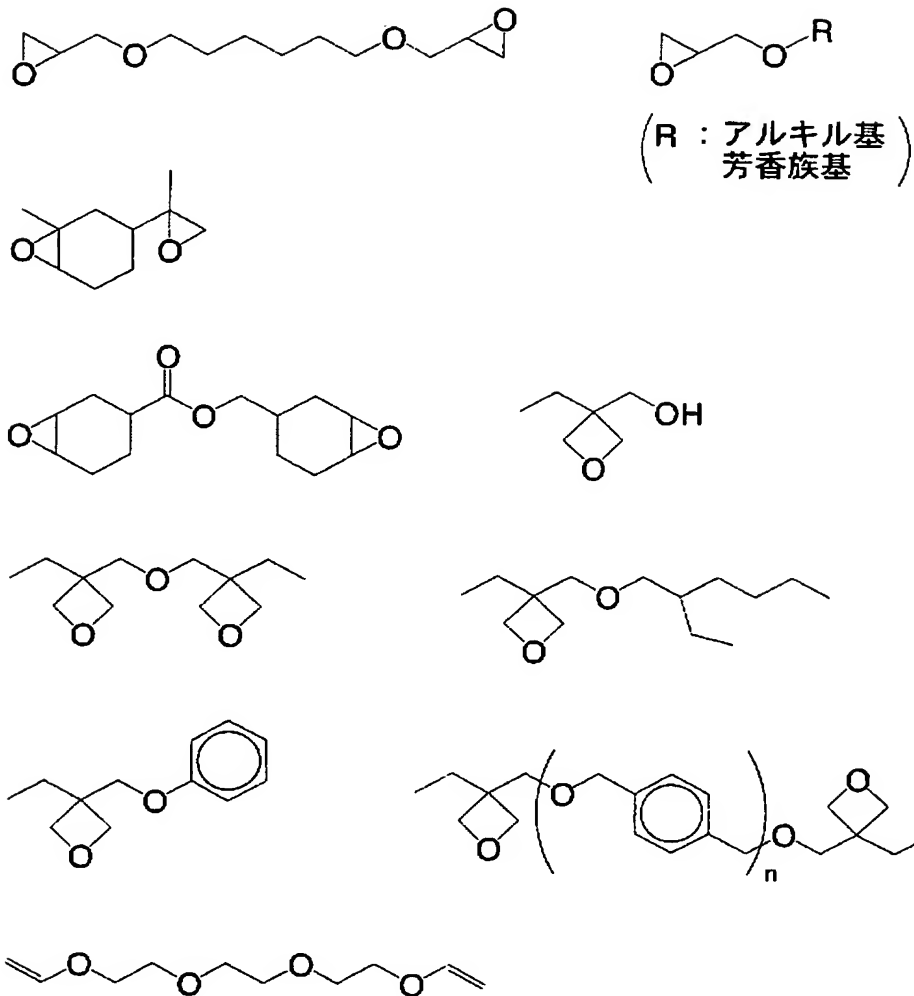


【0246】

以下、前記カチオン重合系モノマーの具体例を示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0247】

【化 28】



【0248】

前記光重合性モノマーの含有量としては、油溶性染料の質量に対して、50～500質量%が好ましく、100～300質量%がより好ましい。該含有量が、50質量%未満であると、保存中の画像に滲みが生ずることがあり、500質量%を超えると、印字濃度の低下や吐出性の悪化を起こすことがある。

【0249】

—光重合開始剤—

光重合開始剤は、着色微粒子を構成する前記光重合性モノマーの重合反応を促進する化合物である。光重合開始剤としては、ラジカル発生剤、カチオン系光開始剤が好適に挙げられる。この光重合開始剤は、好ましくは上記の光重合性モノ

マーと共にインク中に含有され、紫外線等の光を受けてラジカルやカチオンを発生し、これにより光重合性モノマーの重合反応を効果的に開始、促進する。

【0250】

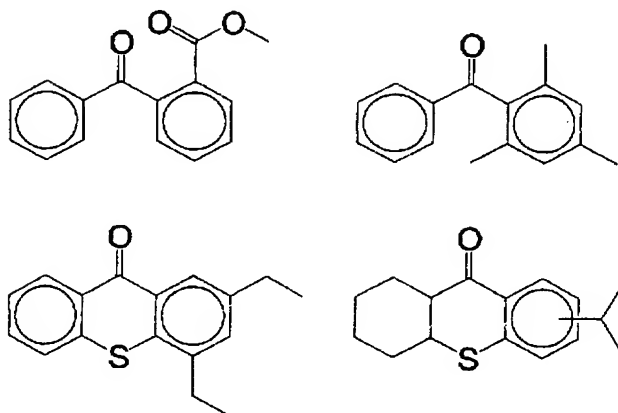
前記ラジカル発生剤として、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、フォスフィンオキサイド系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系が挙げられ、さらにラジカルの発生を促進する促進剤として、アミン類が挙げられる。

【0251】

具体例としては、IRGACURE184、DARUCURE1173、DEAP、IRGACURE651、同907、同369、同2959、同819、LUCIRIN TPO、CGI403、ベンゾフェノン、及び下記化合物が挙げられる。

【0252】

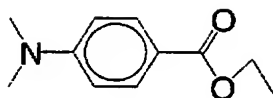
【化29】



【0253】

前記促進剤としてのアミン類としては、トリエタノールアミンおよび下記化合物などが挙げられる。

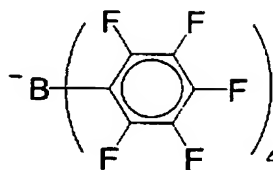
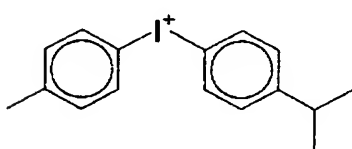
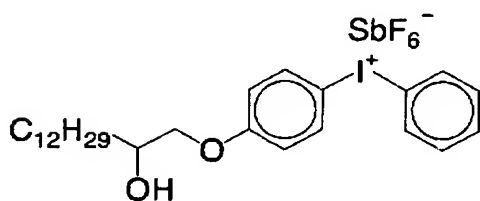
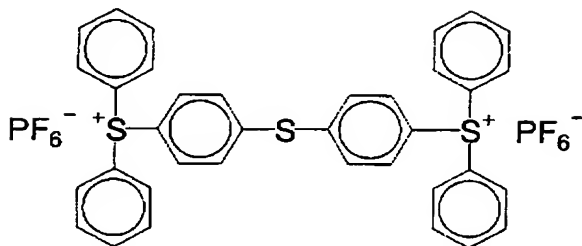
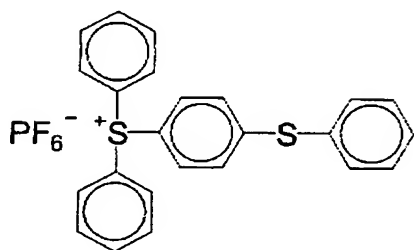
【化 30】



【0254】

前記カチオン系光開始剤としては、例えば下記化合物が挙げられる。

【化 31】



【0255】

前記光重合開始剤の添加量としては、前記光重合性モノマーに対して、0.0

5～10モル%が好ましく、0.1～5モル%がより好ましい。該添加量が、0.05モル%未満であると、重合反応が迅速行なえず滲みが発生することがあり、10モル%を超えると、ヘッドの目詰まりが発生することがある。

【0256】

—高沸点有機溶媒—

本発明のインクジェット記録用インクを構成する着色微粒子の調製には、一般に油溶性染料と油溶性ポリマー又は光重合性モノマーとを溶解し得る高沸点有機溶媒が用いられる。高沸点有機溶媒は、色相に優れた安定な着色微粒子の調製に有効である。

【0257】

本発明に係る着色微粒子は、例えば、少なくとも一種の油溶性染料と、少なくとも一種の油溶性ポリマー又は光重合性モノマーと、少なくとも一種の高沸点有機溶媒と、必要に応じ沸点200℃以下でかつ水への溶解度が25g以下である補助溶媒を含む溶液および水性媒体とを含有して乳化分散させて（補助溶媒を含有するときは補助溶媒を除去して）調製することができる。

【0258】

前記高沸点有機溶媒とは、沸点が200℃以上で、融点が80℃以下の有機溶媒であり、特に、25℃における水の溶解度が4g以下であるものが好ましい。該水の溶解度（25℃）が4gを越えると、インク組成物を構成する着色微粒子において、経時での粒子径の粗大化や凝集等が起こり易くなり、インクの吐出性に重大な悪作用を及ぼすことがある。該水の溶解度としては、4g以下が好ましく、3g以下がより好ましく、2g以下が更に好ましく、特に1g以下が好ましい。

【0259】

本明細書において、「水の溶解度」とは、25℃における高沸点有機溶媒中の水の飽和濃度であり、25℃での高沸点有機溶媒100gに溶解できる水の質量（g）を意味する。

【0260】

前記高沸点有機溶媒の含有量としては、着色微粒子中の油溶性染料の質量に対

して、5～200質量%が好ましく、10～100質量%がより好ましい。

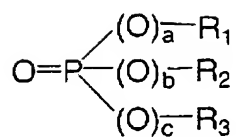
【0261】

前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔Q-1〕～〔Q-9〕で表される化合物が好ましい。

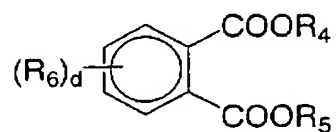
【0262】

【化 3 2】

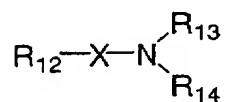
式〔Q-1〕



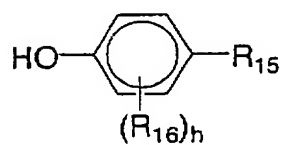
式〔Q-2〕

式〔Q-3〕 $(\text{Ar}-\text{COO})_e-\text{R}_7$ 式〔Q-4〕 $(\text{R}_8-\text{COO})_f-\text{R}_9$ 式〔Q-5〕 $\text{R}_{10}-(\text{COO}-\text{R}_{11})_g$

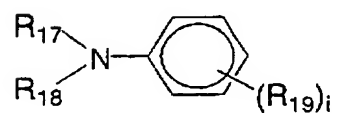
式〔Q-6〕



式〔Q-7〕



式〔Q-8〕

式〔Q-9〕 $\text{R}_{20}-\underset{\text{(O)}_j}{\overset{\parallel}{\text{S}}}-\text{R}_{21}$

【0 2 6 3】

前記式〔Q-1〕において、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、各々独立に、脂肪族基又

はアリール基を表す。また、 a 、 b 、及び c は、各々独立に 0 又は 1 を表す。

【0264】

前記式〔Q-2〕において、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R^6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I；以下同様。）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表し、 d は0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R^6 は同一でも異なってもよい。

【0265】

前記式〔Q-3〕において、 A_r はアリール基を表し、 e は1～6の整数を表し、 R^7 は e 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0266】

前記式〔Q-4〕において、 R^8 は脂肪族基を表し、 f は1～6の整数を表し、 R^9 は、 f 個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0267】

前記式〔Q-5〕において、 g は2～6の整数を表し、 R^{10} は g 個の炭化水素基（但し、アリール基を除く）を表し、 R^{11} は脂肪族基又はアリール基を表す。

【0268】

前記式〔Q-6〕において、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R^{12} と R^{13} 、又は、 R^{13} と R^{14} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0269】

前記式〔Q-7〕において、 R^{15} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表し、 R^{16} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 h は0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R^{16} は同一でも異なってもよい。

【0270】

前記式〔Q-8〕において、 R^{17} 及び R^{18} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R^{19} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 i は0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R^{19} は同一でも異なってもよい。

【0271】

前記式〔Q-9〕において、 R^{20} 及び R^{21} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は1又は2を表す。

【0272】

前記式〔Q-1〕～〔Q-9〕において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 、及び R^{11} ～ R^{21} が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。

【0273】

前記式〔Q-1〕～〔Q-9〕において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 、及び R^{11} ～ R^{21} が環状脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。

【0274】

前記式〔Q-1〕～〔Q-9〕において R^1 ～ R^6 、 R^8 、及び R^{11} ～ R^{21} がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0275】

前記式〔Q-3〕、〔Q-4〕、〔Q-5〕において、 R^7 、 R^9 又は R^{10} が炭

化水素基であるとき、炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

【0276】

以下、前記式〔Q-1〕～〔Q-9〕で表される高沸点有機溶媒の中でも、特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

式〔Q-1〕において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立に、炭素数（以下、C数と略記する。）1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）、又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシリル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b、及びcは、各々独立に0又は1であり、より好ましくはa、b、c全てが1である。

【0277】

式〔Q-2〕において、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、C数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば、前記 R^1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R^1 について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル）であり、 R^6 は、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキ

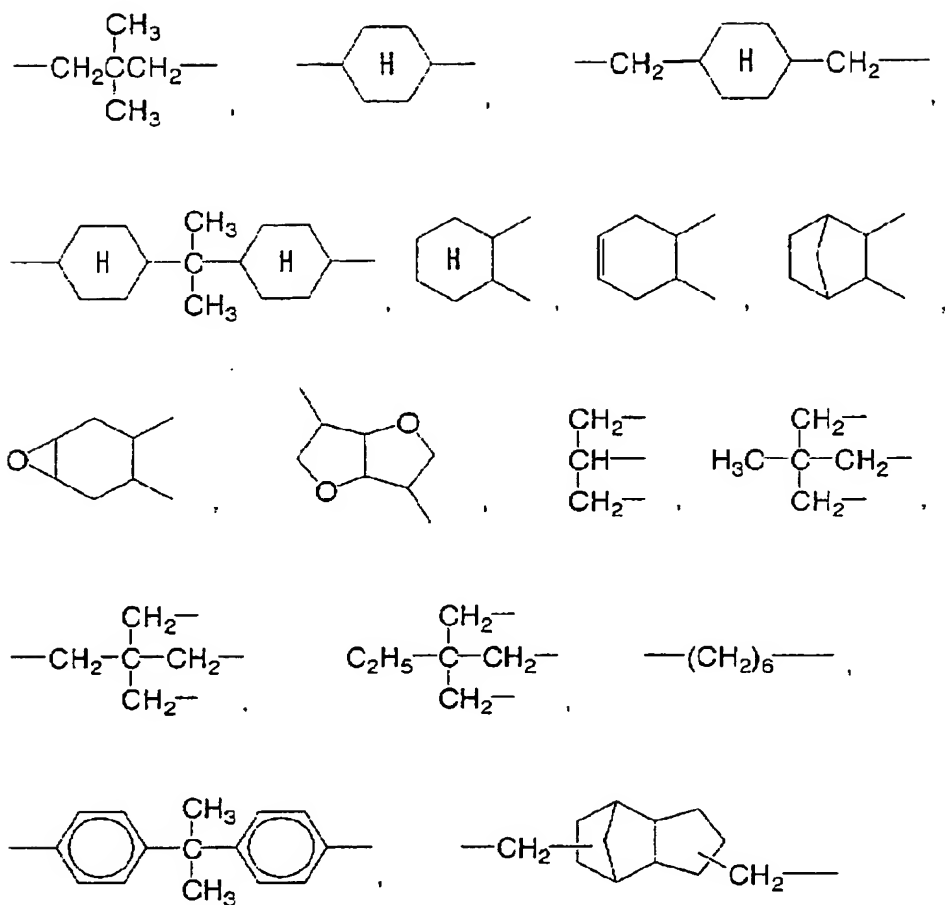
シ、*n*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ)、
C数6~18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、*p*-トリルオキシ、4-
メトキシフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ)又はC数2~19のアルコ
キシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、2-
エチルヘキシルオキシカルボニル)又はC数6~25のアリールオキシカルボニ
ル基であり、*d*は0又は1である。

【0278】

式〔Q-3〕において、*A_r*はC数6~24(好ましくは6~18)のアリー
ル基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフ
チル、4-*n*-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル)であり、
*e*は1~4(好ましくは1~3)の整数であり、*R*⁷は*e*個のC数2~24(好
ましくは2~18)の炭化水素基〔例えば、前記*R*⁴について挙げたアルキル基
、シクロアルキル基、アリール基、-(CH₂)₂-, 又は下記の基〕

【0279】

【化3 3】

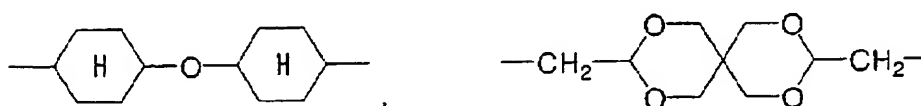


【 0 2 8 0 】

又は、e 価の炭素数 4 ～ 24（好ましくは 4 ～ 18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は下記の基〕である。

【 0 2 8 1 】

【化3 4】



【 0 2 8 2 】

式〔Q-4〕において、 R^8 は、C数1~24（好ましくは1~17）の脂肪

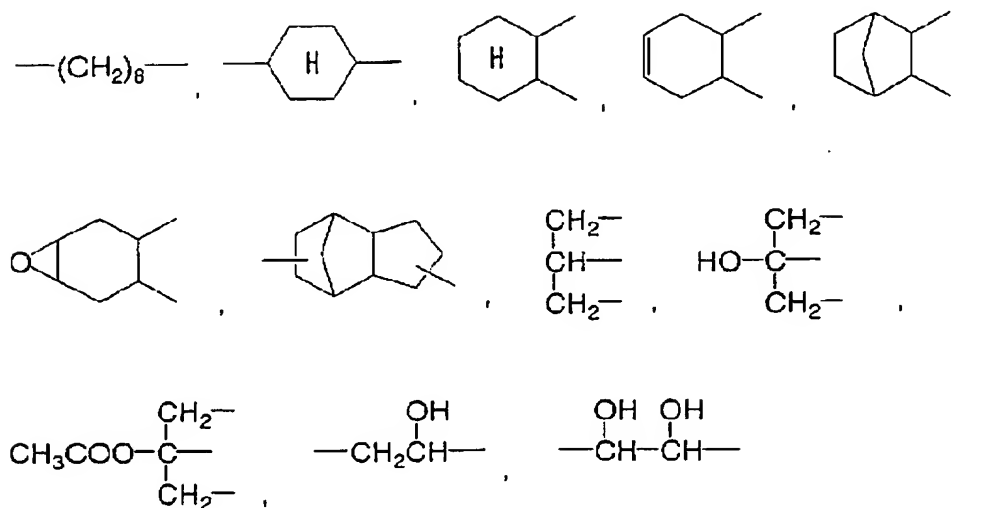
族基（例えばメチル、*n*-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、*n*-ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、*f* は 1～4（好ましくは 1～3）の整数であり、 R^9 は、*f* 価の C 数 2～24（好ましくは 2～18）の炭化水素基又は *c* 価の炭素数 4～24（好ましくは 4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 R^7 について挙げた基）である。

【0283】

式〔Q-5〕において、*g* は 2～4（好ましくは 2 又は 3）であり、 R^{10} は、*g* 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、又は下記の基〕

【0284】

【化35】



【0285】

であり、 R^{11} は、C 数 1～24（好ましくは 4～18）の脂肪族基又は C 数 6～24（好ましくは 6～18）のアリール基（例えば前記 R^4 について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0286】

式〔Q-6〕において、 R^{12} は水素原子、C 数 1～24 の脂肪族基（好ましく

は 3 ~ 20) [例えば n-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシメチル、4-tert-オクチルフェノキシメチル、3-(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2, 4-ジ-tert-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル) 又は C 数 6 ~ 24 (好ましくは 6 ~ 18) のアリール基 (例えば前記 A_r について挙げたアリール基) であり、R¹³ 及び R¹⁴ は、各々独立に、水素原子、C 数 1 ~ 24 (好ましくは 1 ~ 18) の脂肪族基 (例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル) 又は C 数 6 ~ 18 (好ましくは 6 ~ 15) のアリール基 (例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル) である。R¹³ と R¹⁴ とが互いに結合し、N とともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R¹² と R¹³ とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。X は -CO- 又は -SO₂- であり、好ましくは X は -CO- である。

【0287】

式 [Q-7] において、R¹⁵ は、C 数 1 ~ 24 (好ましくは 3 ~ 18) の脂肪族基 (例えばメチル、イソプロピル、tert-ブチル、tert-ペンチル、tert-ヘキシル、tert-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、tert-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C 数 2 ~ 24 (好ましくは 5 ~ 17) のアルコキシカルボニル基 (例えば n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル) C 数 1 ~ 24 (好ましくは 1 ~ 18) のアルキルスルホニル基 (例えばメチルスルホニル、n-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C 数 6 ~ 30 (好ましくは 6 ~ 24) のアリールスルホニル基 (例えば p-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C 数 6 ~ 32 (好ましくは 6 ~ 24) のアリール基 (例えばフェニル、p-トリル) 又はシアノ基であり、R¹⁶ は、ハロゲン原子 (好ましくは C1)、C 数 1 ~ 24 (好ましくは 1 ~ 18) のアルキル基 (例えば前記 R¹⁵ について挙げたアルキル基)、C 数 3 ~ 18 (好ましくは 5 ~ 17) のシクロアルキル基 (例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、C 数 6 ~ 32 (好ましくは 6

～ 2 4) のアリール基 (例えばフェニル、p - トリル) C 数 1 ～ 2 4 (好ましくは 1 ～ 1 8) のアルコキシ基 (例えばメトキシ、n - ブトキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n - ドデシルオキシ、n - ヘキサデシルオキシ) 又は C 数 6 ～ 3 2 (好ましくは 6 ～ 2 4) のアリールオキシ基 (例えばフェノキシ、p - t - ブチルフェノキシ、p - t - オクチルフェノキシ、m - ペンタデシルフェノキシ、p - ドデシルオキシフェノキシ) であり、h は 1 ～ 2 の整数である。

【 0 2 8 8 】

式 [Q - 8] において、R¹⁷及びR¹⁸は、前記R¹³及びR¹⁴と同義であり、R¹⁹は前記R¹⁶と同義である。

【 0 2 8 9 】

式 [Q - 9] において、R²⁰、R²¹は、前記R¹、R²及びR³と同義である。
j は 1 又は 2 を表し、好ましくは 1 である。

【 0 2 9 0 】

前記高沸点有機溶媒の具体例としては、特願 2 0 0 2 - 1 0 3 6 1 号に記載の化合物 (S - 1 ～ S - 9 3) が好適に挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 9 1 】

上記の高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を混合 [例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ (2 - エチルヘキシル) セバケート、ジブチルフタレートとポリ (N - t - ブチルアクリルアミド)] して使用してもよい。

【 0 2 9 2 】

本発明において、前記油溶性染料と前記高沸点有機溶媒との質量比としては、油溶性染料 : 高沸点有機溶媒が、 1 : 0 . 0 1 ～ 1 : 1 であるのが好ましく、 1 : 0 . 0 5 ～ 1 : 0 . 5 であるのがより好ましい。

【 0 2 9 3 】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例、及び／又はこれら高沸点有機溶媒の合成方法については、例えば、米国特許第 2 , 3 2 2 ,

0 2 7 号、同第 2, 5 3 3, 5 1 4 号、同第 2, 7 7 2, 1 6 3 号、同第 2, 8 3 5, 5 7 9 号、同第 3, 5 9 4, 1 7 1 号、同第 3, 6 7 6, 1 3 7 号、同第 3, 6 8 9, 2 7 1 号、同第 3, 7 0 0, 4 5 4 号、同第 3, 7 4 8, 1 4 1 号、同第 3, 7 6 4, 3 3 6 号、同第 3, 7 6 5, 8 9 7 号、同第 3, 9 1 2, 5 1 5 号、同第 3, 9 3 6, 3 0 3 号、同第 4, 0 0 4, 9 2 8 号、同第 4, 0 8 0, 2 0 9 号、同第 4, 1 2 7, 4 1 3 号、同第 4, 1 9 3, 8 0 2 号、同第 4, 2 0 7, 3 9 3 号、同第 4, 2 2 0, 7 1 1 号、同第 4, 2 3 9, 8 5 1 号、同第 4, 2 7 8, 7 5 7 号、同第 4, 3 5 3, 9 7 9 号、同第 4, 3 6 3, 8 7 3 号、同第 4, 4 3 0, 4 2 1 号、同第 4, 4 3 0, 4 2 2 号、同第 4, 4 6 4, 4 6 4 号、同第 4, 4 8 3, 9 1 8 号、同第 4, 5 4 0, 6 5 7 号、同第 4, 6 8 4, 6 0 6 号、同第 4, 7 2 8, 5 9 9 号、同第 4, 7 4 5, 0 4 9 号、同第 4, 9 3 5, 3 2 1 号、同第 5, 0 1 3, 6 3 9 号、欧州特許第 2 7 6, 3 1 9 A 号、同第 2 8 6, 2 5 3 A 号、同第 2 8 9, 8 2 0 A 号、同第 3 0 9, 1 5 8 A 号、同第 3 0 9, 1 5 9 A 号、同第 3 0 9, 1 6 0 A 号、同第 5 0 9, 3 1 1 A 号、同第 5 1 0, 5 7 6 A 号、東独特許第 1 4 7, 0 0 9 号、同第 1 5 7, 1 4 7 号、同第 1 5 9, 5 7 3 号、同第 2 2 5, 2 4 0 A 号、英国特許第 2, 0 9 1, 1 2 4 A 号等の各明細書、特開昭 4 8 - 4 7 3 3 5 号、同 5 0 - 2 6 5 3 0 号、同 5 1 - 2 5 1 3 3 号、同 5 1 - 2 6 0 3 6 号、同 5 1 - 2 7 9 2 1 号、同 5 1 - 2 7 9 2 2 号、同 5 1 - 1 4 9 0 2 8 号、同 5 2 - 4 6 8 1 6 号、同 5 3 - 1 5 2 0 号、同 5 3 - 1 5 2 1 号、同 5 3 - 1 5 1 2 7 号、同 5 3 - 1 4 6 6 2 2 号、同 5 4 - 9 1 3 2 5 号、同 5 4 - 1 0 6 2 2 8 号、同 5 4 - 1 1 8 2 4 6 号、同 5 5 - 5 9 4 6 4 号、同 5 6 - 6 4 3 3 3 号、同 5 6 - 8 1 8 3 6 号、同 5 9 - 2 0 4 0 4 1 号、同 6 1 - 8 4 6 4 1 号、同 6 2 - 1 1 8 3 4 5 号、同 6 2 - 2 4 7 3 6 4 号、同 6 3 - 1 6 7 3 5 7 号、同 6 3 - 2 1 4 7 4 4 号、同 6 3 - 3 0 1 9 4 1 号、同 6 4 - 9 4 5 2 号、同 6 4 - 9 4 5 4 号、同 6 4 - 6 8 7 4 5 号、特開平 1 - 1 0 1 5 4 3 号、同 1 - 1 0 2 4 5 4 号、同 2 - 7 9 2 号、同 2 - 4 2 3 9 号、同 2 - 4 3 5 4 1 号、同 4 - 2 9 2 3 7 号、同 4 - 3 0 1 6 5 号、同 4 - 2 3 2 9 4 6 号、同 4 - 3 4 6 3 3 8 号等の各公報に記載されている。

【 0 2 9 4 】

－補助溶媒－

上記の高沸点有機溶媒と共に、必要に応じて更に補助溶媒を用いることもできる。この補助溶媒は、低沸点溶媒又は水溶性の有機溶媒であり、色素を含む有機溶媒相の乳化分散後に、蒸発や膜透析及び限外濾過等で除去する溶媒である。

本発明に係る着色微粒子を調製する場合には、粒子サイズの分布が狭くかつ安定な分散物を得る点で、前記補助溶媒の水への溶解度が小さい方が好ましい。その一方、乳化分散後に補助溶媒をスムーズに除去し易くする点からは、ある程度水への溶解性が必要となる。したがって、水と完全に溶解する溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等は、粒子サイズの分布の狭い、安定な分散物を得るためには好ましくない。

【 0 2 9 5 】

前記補助溶媒の水への溶解度（25℃、水100gに対して）としては、0.5以上25g以下が好ましく、1g以上20g以下がより好ましい。以下、補助溶媒の好ましい具体例（AS-1～AS-11）、及びそれらの水への溶解度（25℃；g）を以下に示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【 0 2 9 6 】

| | 補助溶媒 | 水への溶解度（25℃） |
|---------|--------------------------|-------------|
| (AS-1) | 酢酸エチル | 8 g |
| (AS-2) | 酢酸プロピル | 2 g |
| (AS-3) | 酢酸2-エチルブチル | < 1 g |
| (AS-4) | 酢酸2-エチレン | 20 g |
| (AS-5) | 酢酸2-エトキシエチル | 25 g |
| (AS-6) | 酢酸ブチル | 2 g |
| (AS-7) | プロピオン酸エチル | 2 g |
| (AS-8) | アセチルアセトン | 12 g |
| (AS-9) | アセト酢酸エチル | 12 g |
| (AS-10) | 2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチルアセテート | 2 g |

(AS-11) シクロヘキサノン

15 g

【0297】

前記補助溶媒の使用量としては、着色微粒子中の油性染料の量の1～200倍量が好ましく、2～100倍量がより好ましい。

【0298】

(一般式 (I) で表される化合物)

本発明のインクジェット記録用インクは、下記一般式 (I) で表される化合物を含有する。この化合物は、末端に疎水性基を持つ水溶性ポリマーであり、水系媒体 (水相) に乳化分散された有機相 (油相)、すなわち少なくとも油性染料と油性ポリマー又は光重合性モノマーとが (一般には高沸点有機溶媒を用いて) 溶解されてなる着色微粒子 (分散滴) の凝集を効果的に抑制し、均一な分散状態を安定に保持することができる。

【0299】

つまり、水系媒体を分散媒として分散されている油滴 (分散滴; 即ち着色微粒子) は、該油滴表面においてその疎水性基を吸着させると共に、残った水溶性ポリマー部分が外側に向けて配向されるように覆われた状態で分散媒体中に存在すると考えられ、これにより油滴の凝集を起こすことなく均一かつ安定に水系媒体に分散させることができるものと推測される。その結果、油滴 (着色微粒子) のインク中における分散安定性が高められ、長期にわたる保存経時での不安定性や凝集を回避でき、小粒径に保持でき、プリンタのノズル先端で液詰まりを起こして吐出不良や画像形成不能を招くのを効果的に防止することができる。

【0300】

【化36】



【0301】

前記一般式 (I) 中、Rは疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。

前記疎水性基としては、脂肪族基 (例えば、アルキル基、アルケニル基、アル

キニル基など)、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、脂環式基が好ましく、これらの基は無置換でも更に置換基を有していてもよい。ここでの置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基等が挙げられる。

【0302】

前記疎水性基が、置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基または脂環式基である場合には、該基が効果的に顔料の表面に吸着されることで顔料との親和性が一層高められるので、顔料の分散安定性に対する向上効果が特に大きい。これらの中でも更に、置換又は無置換の脂肪族基が好ましく、該脂肪族基の中でも炭素数3～70のアルキル基が好ましく、炭素数4～50のアルキル基がより好ましく、炭素数8～24のアルキル基が最も好ましい。

【0303】

前記疎水性重合体としては、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル(例えばポリメタクリル酸メチル)及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、またはポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、及びポリバーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレン等の水に不溶性のポリオキシアルキレン類、ポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体、などが挙げられる。中でも特に、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、並びにポリ塩化ビニルが好ましい。

【0304】

また、前記疎水性重合体の重合度としては、2～500が好ましく、2～200がより好ましく、2～100が特に好ましい。

【0305】

前記Rが疎水性基を表す場合の好ましい例(S-1～S-51)を以下に示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

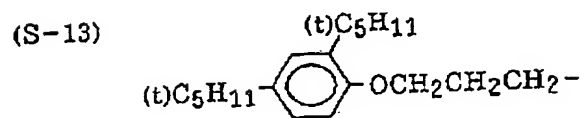
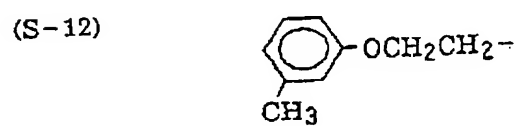
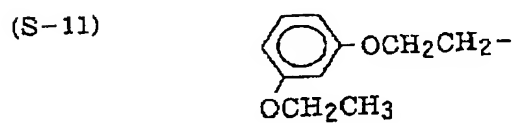
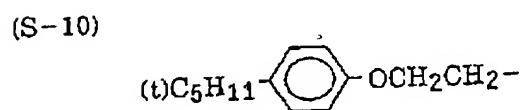
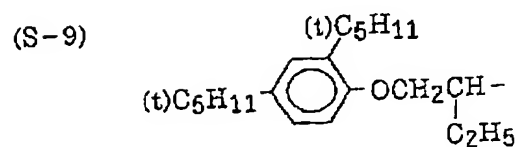
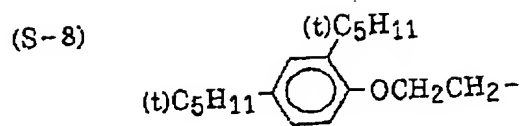
【 0 3 0 6 】

【化 3 7】

(S-1) $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}$ (S-2) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-}$ (S-3) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCOCH}_2\text{-}$ (S-4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$ (S-5) $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ (S-6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ (S-7)  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

【 0 3 0 7 】

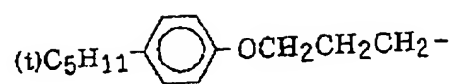
【化 3 8】



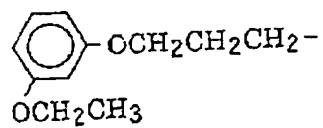
【 0 3 0 8 】

【化 3 9】

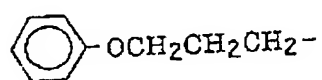
(S-14)



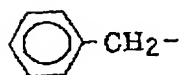
(S-15)



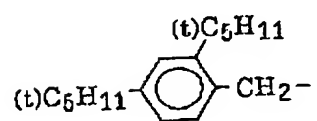
(S-16)



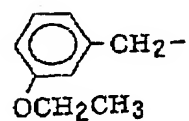
(S-17)



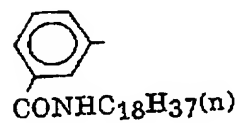
(S-18)



(S-19)



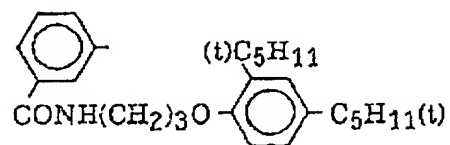
(S-20)



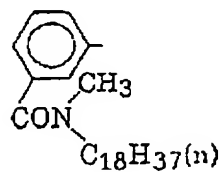
【 0 3 0 9 】

【化 4 0】

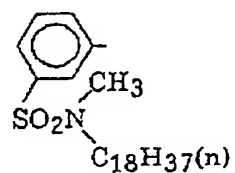
(S-21)



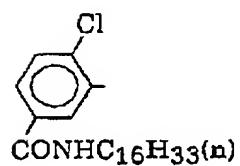
(S-22)



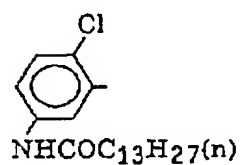
(S-23)



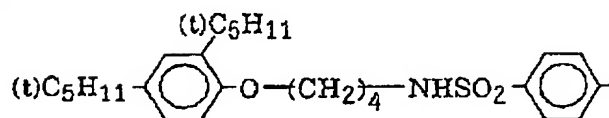
(S-24)



(S-25)



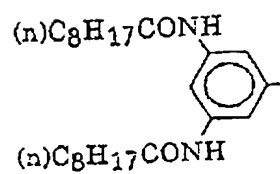
(S-26)



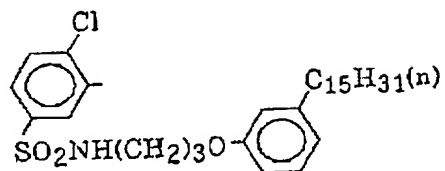
【 0 3 1 0】

【化 4 1】

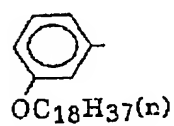
(S-27)



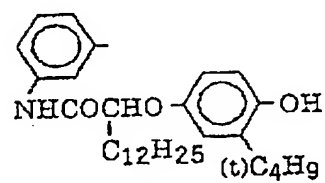
(S-28)



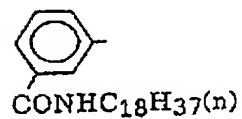
(S-29)



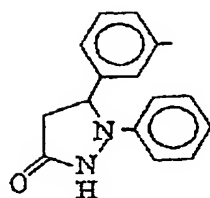
(S-30)



(S-31)



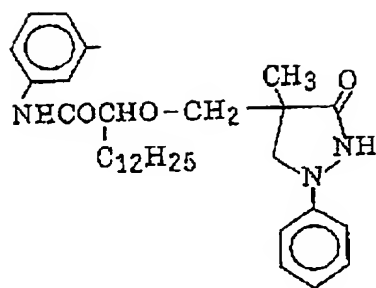
(S-32)



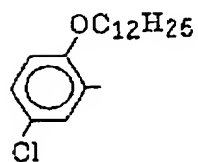
【 0 3 1 1 】

【化 4 2】

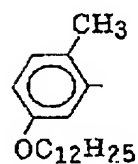
(S-33)



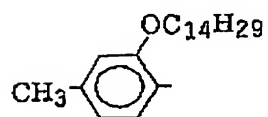
(S-34)



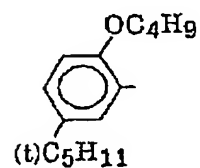
(S-35)



(S-36)



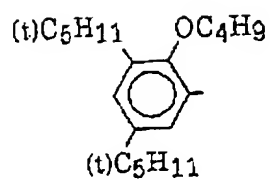
(S-37)



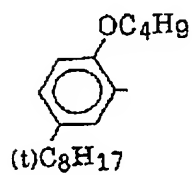
【 0 3 1 2 】

【化 4 3】

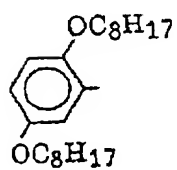
(S-38)



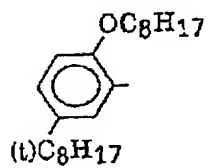
(S-39)



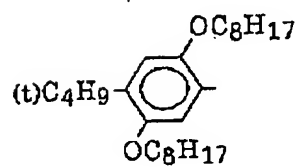
(S-40)



(S-41)



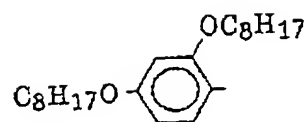
(S-42)



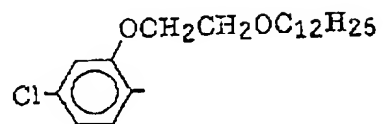
【 0 3 1 3】

【化 4 4】

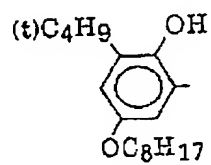
(S-43)



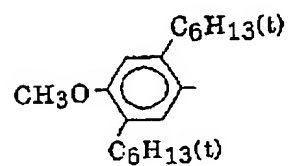
(S-44)



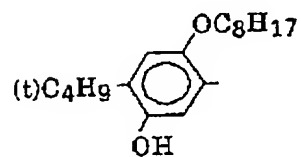
(S-45)



(S-46)



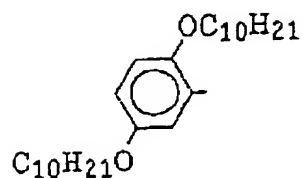
(S-47)



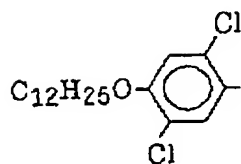
【 0 3 1 4】

【化 4 5】

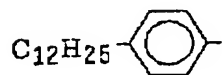
(S-48)



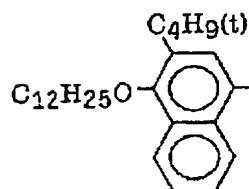
(S-49)



(S-50)



(S-51)



【0 3 1 5】

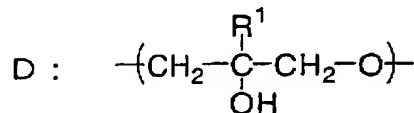
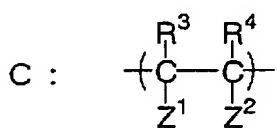
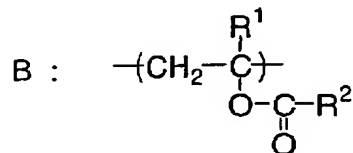
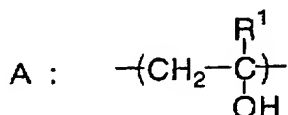
前記一般式 (I) 中、X は、ヘテロ結合を有する 2 価の連結基を表す。

前記「ヘテロ結合を有する 2 価の連結基」としては、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、チオエステル結合、スルホニル結合、アミド結合、イミド結合、スルホンアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、チオウレア結合、等が挙げられる。中でも、合成または変性が有利である観点より、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、チオエステル結合が好ましく、特にエーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合が好ましい。

【0 3 1 6】

前記一般式 (I) 中、Y は、下記 A、C、又は D で表される構造単位の少なくとも一つを含むと共にさらに下記 B で表される構造単位を 0 ～ 40 モル% 含む基を表す。

【化 46】



【0317】

前記 Y で表される構造単位 A、B、及び D 中の R¹ は、水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、特にメチル基が好ましい。

【0318】

前記 Y で表される構造単位 B 中の R² は、水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、該アルキル基はさらにヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等で置換されていてもよい。前記炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、特にメチル基が好ましい。

【0319】

前記 Y で表される構造単位 C 中の R³ は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。また、前記 Y で表される構造単位 C 中の R⁴ は、水素原子、 ---CH_3 、 $\text{---CH}_2\text{COOH}$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または ---CN を表し、好ましくは水素原子、 $\text{---CH}_2\text{COOH}$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む) を表す。

【0320】

前記 Y で表される構造単位 C 中の Z¹ は、水素原子、 ---COOH (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または ---CONH_2 を表し、好ましくは ---CO

OH (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む) を表す。また、 Z^2 は、 $-COOH$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-SO_3H$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-OSO_3H$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-CH_2SO_3H$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-CONHCH(CH_3)_2CH_2SO_3H$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または $-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ を表し、好ましくは $-COOH$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む) を表す。

【0321】

前記 Y を構成する前記構造単位 A としては、例えば、ビニルアルコール、 α -メチルビニルアルコール、 α -プロピルビニルアルコール等に由来の構造単位が挙げられる。

前記 Y を構成する前記構造単位 B としては、例えば、酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、又はこれらの α 置換体等に由来の構造単位が挙げられる。

【0322】

前記 Y を構成する前記構造単位 C としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸 (各々アンモニウム塩、または Na、K 等の金属塩を含む。)、マレイン酸又はイタコン酸 (各々モノアルキルエステル、アンモニウム塩、または Na、K 等の金属塩を含む。)、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸、又は 2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸 (各々アンモニウム塩、または Na、K 等の金属塩を含む。)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の、水中でイオン解離する単量体に由来の構造単位が挙げられる。

前記 Y を構成する前記構造単位 D としては、例えば、 $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)(OH)CH_2O-$ 、 $-CH_2C(C_2H_5)(OH)CH_2O-$ 、等が挙げられる。

【0323】

上記の構造単位の中でも、前記構造単位Aとしてはビニルアルコールに由来の構造単位が、前記構造単位Bとしては酢酸ビニルに由来の構造単位が、前記構造単位Cとしてはカルボン酸（アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。）を含むビニルモノマーに由来の構造単位、スルホン酸（アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。）を含むビニルモノマーに由来の構造単位が、前記構造単位Dとしては $-CH_2CH(OH)CH_2O-$ 、が好ましい。

更に前記構造単位の中でも、ビニルアルコールに由来の構造単位（構造単位A）、酢酸ビニルに由来の構造単位（構造単位B）がより好ましく、特にビニルアルコールに由来の構造単位が最も好ましい。

【0324】

また、前記一般式（I）中のYの重合度、すなわちnは、数平均重合度で10～3500の整数を表し、中でも10～2000が好ましく、10～1000がより好ましく、10～500が特に好ましく、50～300が最も好ましい。該nが、10未満であると水溶性が不足することがあり、3500を超えると顔料の分散安定性が低下することがある。

【0325】

前記一般式（I）において、水溶性ポリマー部分 $-(Y)_n-$ を構成する構造単位A、B、C、及びDの構成比率は、構造単位Bの比率を0～40モル%とする以外（他はA、C、及びDの少なくとも一種で構成）特に制限はなく、構造単位B以外の各構造単位の単独重合を含め、二種以上を任意の比率で共重合させたものを使用することができる。

【0326】

前記一般式（I）で表される化合物には、水溶性から水分散性までの広範な化合物が含まれる。水溶性ないし水分散性である限り、前記Yとして前記構造単位A、B、C、D以外の他の構造単位を含んでいてもよい。他の構造単位としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、またはフッ化ビニル等に由来する構造単位が挙げられる。

【0327】

前記一般式 (I) で表される化合物において、目的により該化合物を構成する疎水性セグメント (R) 及び親水性セグメント (Y) の最適化学組成並びに分子量等は異なるが、いずれの目的においても前記疎水性セグメントと親水性セグメントとの質量比 (R/Y) は、 $0.001 \leq R/Y \leq 2$ を満たすことが好ましく、その分散安定効果の点で $0.01 \leq R/Y \leq 1$ を満たすことが特に好ましい。

【0328】

前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例 (例示化合物 P-1 ~ P-18) を、一般式 (I) 中の R、X 及び Y (構造単位 A、B、C、D)、並びに n (Y の重合度) を示すことにより下記の表 1 及び表 2 に挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0329】

【表 1】

| 例示 化合物 | R | X | Y | | |
|-----------|---------------------------------------|-----|------------|------------|--|
| | | | A [モル%] | B [モル%] | C, モル% |
| P-1 | S-1 (*) | -S- | 98 | 2 | |
| P-2 | S-1 (*) | -S- | 88 | 12 | |
| P-3 | S-1 (*) | -S- | 98 | 2 | |
| P-4 | n-C ₄ H ₉ - | -S- | 90 | 10 | |
| P-5 | t-C ₈ H ₁₇ - | -S- | 88 | 12 | |
| P-6 | n-C ₃₀ H ₆₁ - | -S- | 88 | 12 | |
| P-7 | n-C ₁₈ H ₃₇ - | -S- | 98 | 2 | |
| P-8 | C ₁₂ H ₂₅ (分岐)- | -S- | 98 | 2 | |
| P-9 | ポリメタクリル酸メチル | -S- | 94.5 | 2.5 | -(-CH ₂ -CH(CONHC(CH ₃) ₂ -CH ₂ SO ₃ Na)-)-, 3 |
| P-10 | ポリスチレン | -S- | 93.6 | 1.4 | -(-CH ₂ -CH(COONa)-)-, 5 |
| P-11 | ポリオキシアロピレン | -S- | 79.1 | 15.9 | -(-CH ₂ -C(CH ₂ COONa)(COONa)-)-, 5 |
| P-12 | ポリスチレン | -S- | 89.7 | 0.3 | -(-CH ₂ -C(CH ₂ COONa)(COONa)-)-, 10 |

A) -(-CH₂-CH(OH)-)-, B) -(-CH₂-CH(OCOCH₃)-)-
*1: S-1は上記に例示した疎水性基である。

【0330】

【表 2】

| 例示 化合物 | R | X | Y (重合度) |
|-----------|--|---|---|
| P-13 | S-1 | $\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (10)$ |
| P-14 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---}$ | $\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (10)$ |
| P-15 | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{---}$ | $\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (10)$ |
| P-16 | $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{---}$ | $\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (10)$ |
| P-17 | S-1 | $\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (20)$ |
| P-18 | S-1 | ---O--- | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---O---} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (20)$ |

*1: S-1は上記に例示した疎水性基である。

【0331】

前記一般式 (I) で表される化合物は、例えば、特開昭62-288643号、同61-254237号、同61-254238号、同61-254239号、同61-254240号等の各公報に記載の方法によって容易に合成することができる。また、一般式 (I) のRがアルキル基の場合は、市販品として、例えば (株) クラレ製の「MP-103」、「MP-203」、「MP-102」等として入手可能である。

【0332】

前記一般式 (I) で表される化合物のインクジェット記録用インクにおける含有量としては、既述のように調製される着色微粒子の質量に対して、1~50質量%が好ましく、3~30質量%がより好ましく、5~20質量%が特に好ましい。該含有量が、1質量%未満であると顔料の表面に十分に吸着されず、顔料が凝集してしまうことがあり、50質量%を超えるとインクの粘度が高くなり過ぎて吐出不良が発生し易くなることがある。

【0333】

(着色微粒子およびインクジェット記録用インクの調製)



上記の着色微粒子および該着色微粒子を含有するインクジェット記録用インクの具体的な調製例を以下に示す。すなわち、

少なくとも一種の油溶性染料と、少なくとも一種の油溶性ポリマー又は光重合性モノマーと、少なくとも一種の（水の溶解度が4 g以下である）高沸点有機溶媒と、少なくとも一種の（沸点が200℃以下であり且つ水への溶解度が25 g以下である）補助溶媒と（光重合性モノマーを含むときは更に光重合開始剤と）を混合して油相（有機相）を調製し、得られた油相を水（水相）中に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散させることによって着色微粒子を得ることができる。この着色微粒子に更に前記一般式（I）で表される化合物（水溶性ポリマー）を添加し、前記補助溶媒を除去することによって本発明のインクジェット記録用インクを得ることができる。

【0334】

前記水性媒体としては、一般に水が用いられ、水と該水に混和性の有機溶剤との混合溶媒を用いることもできる。

【0335】

また、水相及び油相のいずれか一方又は両方に、既述の一般式（I）で表される化合物以外の他の水溶性ポリマーや後述の界面活性剤、並びに湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、及び防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することもできる。

【0336】

前記他の水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられ、乳化分散直後の安定化に寄与する。

【0337】

前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や

、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシド等のアミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭 5 9 - 1 5 7, 6 3 6 号公報の第 (37) ~ (38) 頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年) 記載のものも好適に挙げられる。

【 0 3 3 8 】

上記のように乳化分散して着色微粒子を調製した後、得られた着色微粒子を用いてインクジェット記録用インクを調製する場合、印字特性を向上させるうえで特に重要なのは着色微粒子のサイズのコントロールである。着色微粒子の平均粒子径は、公知の方法で容易に測定することができ、例えば、インクジェット記録用インク中の油性染料の濃度が 0. 1 ~ 1 質量% になるように蒸留水で希釈し、市販の体積平均粒子径測定機で容易に測定することができる。該測定機としては、例えば、日機装 (株) 製の「マイクロトラック U P A」が好適に挙げられる。

【 0 3 3 9 】

本発明のインクジェット記録用インクにおいて、油滴として分散している着色微粒子のサイズとしては、印字特性や、分散粒子を小径化しながら分散安定性に優れ、プリンタノズル先端での液詰まりの発生を抑えると共に発生した液詰まりの洗浄 (クリーニング) 性を向上させ得る効果の観点から、体積平均粒子径で 0. 0 1 ~ 0. 5 μ m が好ましく、0. 0 1 ~ 0. 3 μ m がより好ましく、特に 0. 0 1 ~ 0. 2 μ m が好ましい。

【 0 3 4 0 】

また、前記着色微粒子における粒子径の変動係数としては、4 5 % 以内であることが好ましく、4 0 % 以内であることがより好ましく、3 5 % 以内であること

が特に好ましい。なお、粒子径の変動係数とは、インクジェット記録用インクの調製直後における着色微粒子の粒子径の変動係数を意味し、「体積平均粒子径の分布の標準偏差／体積平均粒子径」により算出することができる。

【0341】

前記着色微粒子の比重としては、0.90～1.10が好ましく、0.93～1.08がより好ましく、特に0.95～1.05が好ましい。該比重がこれら範囲から外れると、水相系で安定に存在し難くなる。また、着色微粒子の比重は、着色微粒子を構成する成分よりなる溶液を調製した後、補助溶媒を除去して得られた固まりを、例えば新実験化学講座1巻（p.79～82、丸善（株））に記載の方法等やその応用で測定することができる。

【0342】

本発明のインクジェット記録用インクにおいて、粗大粒子の存在も印字性能に非常に大きな役割を示す。すなわち、粗大粒子がプリンタのヘッドのノズル先端を詰まらせる、或いは詰まらせないまでも汚れを形成することによって、インクジェット記録用インクの吐出不良や吐出のヨレ（滲れる）などの吐出不良を生じ、印字性能に重大な影響を与える。そのため、本発明のインクジェット記録用インクをインクジェット記録に用いる場合、インクジェット記録用インク1 μ l中において、5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0343】

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等の分離手段を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行なってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前に行なってもよい。特に、インクジェット記録用インク中の着色微粒子の平均粒子径を小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行なう乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0344】

乳化分散する装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いる

ことができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーが特に好ましい。

【0345】

前記高圧ホモジナイザーは、米国特許第4533254号明細書、特開平6-47264号公報等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、「ゴーリンホモジナイザー」(A. P. V GAULIN INC.)、「マイクロフルイダイザー」(MICROFLUIDEX INC.)、「アルティマイザー」(株式会社スギノマシン)等が挙げられる。

【0346】

また、近年になって米国特許第5720551号明細書に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明における上記乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、「DeBEE2000」(BEE INTERNATIONAL LTD.)が挙げられる。

【0347】

前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)が更に好ましい。

本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で二種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインク組成物を充填する間に、再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0348】

上記の乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記補助溶媒を含む場合、乳化分散物(着色微粒子)の安定性及び安全衛生上の観点から、前記補助溶媒を実質的に除去するのが好ましいが、実質的に除去する方法としては、該補助溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記補助溶媒の除去工程は、乳化分散直後にできるだ

け速やかに行なうのが好ましい。

【0349】

本発明のインクジェット記録用インクには、上記の成分のほか、適宜必要に応じて他の成分を含有することができる。他の成分として、インクの噴射口（ノズル先端）での乾燥による液詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙に浸透しやすくさせるための浸透促進剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0350】

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうち、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

【0351】

また、上記の乾燥防止剤は、単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、インクジェット記録用インク中に10～50質量%の範囲で含有することが好ましい。

【0352】

浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアル

コール類や、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらの浸透促進剤は、インクジェット記録用インク中に10～30質量%の範囲で含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0353】

紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、該紫外線吸収剤としては、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0354】

防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインクジェット記録用インク中に0.02～1.00質量%の範囲で含有するのが好ましい。

【0355】

pH調整剤は、着色微粒子分散液のpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5～10.0となるように添加するのが好ましく、pH6～10.0となるよう添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸

、無機酸等が挙げられる。

【0356】

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0357】

表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に使用可能な界面活性剤を用いることができるが、ここでの界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0358】

本発明のインクジェット記録用インクの表面張力は、表面張力調整剤を使用しているか使用しないで20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また、粘度は30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0359】

本発明の画像形成方法は、少なくとも一種の油溶性染料、少なくとも一種の油溶性ポリマー若しくは光重合性モノマー、及び一般には少なくとも一種の高沸点有機溶媒を含んでなる着色微粒子と、既述の一般式（I）で表される化合物（水溶性ポリマー）とを含有する本発明のインクジェット記録用インクを用いて被記録材上に画像形成を行なう。被記録材上に本発明のインクジェット記録用インクをノズル先端から吐出して着弾することによって画像を形成した後、少なくとも着色微粒子を加熱処理及び／又は加圧処理して着色微粒子を融着させ、被記録材上に画像を固定する。

【0360】

ここでの油溶性染料としては、既述した一般式（1）で表される化合物、一般式（2）で表される化合物、一般式（Y-I）で表される化合物、一般式（M-I）で表される化合物、及び一般式（C-I）で表される化合物からなる群より選択される化合物の少なくとも一種を含有するのが好ましい。

【0361】

被記録材としては、支持体上に、少なくとも1層の熱可塑性疎水性ポリマー粒子を含む多孔質樹脂層を有するものが好ましい。前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子の平均粒子径としては、着色微粒子の平均粒子径よりも大きいことが好ましく、着色微粒子の平均粒子径 d^1 (μm) と熱可塑性油溶性ポリマー粒子の平均粒子径 d^2 (μm) とが $2 < d^2/d^1 < 100$ を満たす範囲がより好ましい。さらに、前記熱可塑性疎水性ポリマー粒子と着色微粒子に含まれる油溶性ポリマーとが、互いに少なくとも一種の共通するモノマーユニットを有することが好ましい。

【0362】

本発明の画像形成方法においては、既述した本発明のインクジェット記録用インクが用いられる。インクジェット記録用インクの好ましいものとしては、少なくとも一種の油溶性染料と、少なくとも一種の油溶性ポリマーと、少なくとも一種の（水の溶解度が4 g以下である）高沸点有機溶媒と、必要に応じて少なくとも一種の（沸点が200℃以下であり且つ水への溶解度が25 g以下である）補助溶媒とを含有する油相を、水性媒体（水相）に混合して乳化分散させた後、さらに前記補助溶媒を除去して調製され、かつ平均粒子径が0.01～0.5 μm であり、粒子径の変動係数が45%以内であり、比重が0.9～1.2である着色微粒子を含有するインクジェット記録用インクである。なお、本発明の画像形成方法による画像形成に適用されるインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0363】**【実施例】**

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限

定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は質量基準である。

【0364】

(実施例 1～8)

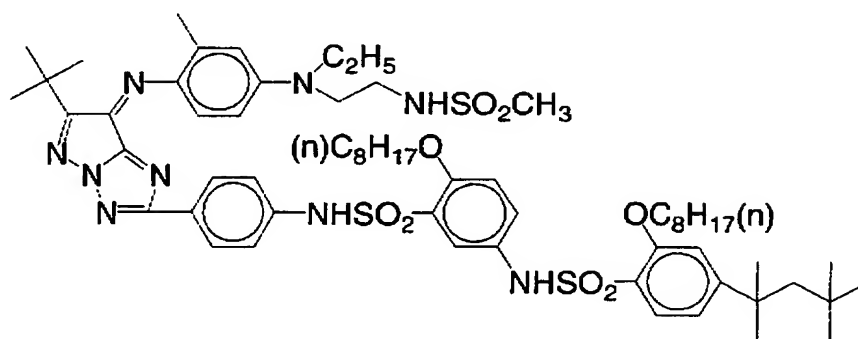
—インク 101～108 の作製—

酢酸エチル 10 部に、下記油性染料 (a) 0.6 部と、油性ポリマー (ブチルアクリレート／メチルメタクリレート共重合体〔共重合比(モル比)＝50／50〕) 1.4 部と、下記化合物 (B-1) 0.3 部とを混合して溶液 I (有機相) を得た。一方、水 15 部にジ (2-エチルヘキシル) スルホコハク酸ナトリウム 0.3 部を加えて溶液 II (水相) を得た。

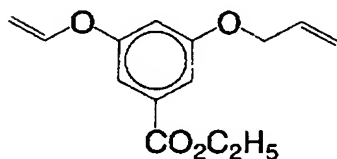
【0365】

【化 47】

油性染料 (a)



化合物 (B-1)



【0366】

上記溶液 II 中に上記溶液 I を加えてホモジナイザーにて乳化分散した後、下記表 3 に示す水性ポリマー (一般式 (I) で表される化合物；表 3 に示す添加量にて) を更に加えて更に攪拌し、減圧脱溶媒して酢酸エチルを除去して固形分 10% の着色微粒子分散物 D-1 を得た。この着色微粒子分散物 D-1 中の分散滴 (有機相) の粒径を粒径分布測定装置 LB-500 ((株) 堀場製作所製) を用

いて測定したところ、体積平均粒径で 85 nm であった。

【0367】

得られた着色微粒子分散物 D-1 を用いて下記組成とし、該組成成分を混合し、さらに 0.45 μm のフィルタで濾過して、本発明のインクジェット記録用インク 101~108 を作製した。

- ・前記着色微粒子分散物 (D-1~D-8) … 60 部
- ・ジエチレングリコール … 5 部
- ・グリセリン … 15 部
- ・ジエタノールアミン … 1 部
- ・ポリエチレングリコール … 1 部
- ・水 … 全体で 100 部となる量

【0368】

【表 3】

| | インク | 着色 微粒子 分散物 | 水溶性ポリマー (*1) | | |
|------|-----|------------------|---------------------------------|--------|----------|
| | | | R (*2) | n (*2) | 添加量 (*3) |
| 実施例1 | 101 | D-1 | C ₁₂ H ₂₅ | 10 | 7 |
| 実施例2 | 102 | D-2 | C ₁₂ H ₂₅ | 10 | 7 |
| 実施例3 | 103 | D-3 | C ₁₂ H ₂₅ | 10 | 7 |
| 実施例4 | 104 | D-4 | C ₁₂ H ₂₅ | 20 | 7 |
| 実施例6 | 106 | D-5 | MP-103 (*4) | | 7 |
| 実施例5 | 105 | D-6 | C ₁₂ H ₂₅ | 10 | 7 |
| 実施例7 | 107 | D-7 | C ₁₂ H ₂₅ | 20 | 7 |
| 実施例8 | 108 | D-8 | MP-203 (*4) | | 7 |
| 実施例9 | 109 | D-9 | C ₁₂ H ₂₅ | 10 | 7 |
| 比較例1 | 110 | D-10 | — | | — |
| 比較例2 | 111 | D-11 | — | | — |

*1: 一般式(I)で表される化合物

*2: R, nは、一般式(I)中のR, nを表す。

*3: 油溶性ポリマーと着色微粒子の合計量に対する割合(質量%)

*4: MP-103, 203は、(株)クラレ製の末端アルキル変性ポリビニルアルコール

【 0 3 6 9 】

(実施例 9)

実施例 1 において、溶液 I の調製に用いた油溶性ポリマー 1. 4 部を、R A P I - C U R E D P E - 2 (アイエスピージャパン社製) 1. 7 部および C Y R A U R E U V 6 9 9 0 (ユニオンカーバイド日本社製) 0. 1 部に代えたこと以外、実施例 1 と同様にして、着色微粒子分散物 D - 9 を調製し、更に本発明のインクジェット記録用インク 1 0 9 を作製した。

【 0 3 7 0 】

(比較例 1)

実施例 1 において、溶液 I および溶液 II を混合した後のホモジナイザーによる混合乳化後、水溶性ポリマー (一般式 (I) で表される化合物) を加えなかったこと以外、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録用インク 1 1 0 を作製した。なお、調製された着色微粒子分散物 D - 1 0 の固形分は 1 7. 3 % であり、実施例と同様にして測定した着色微粒子分散物 D - 1 0 中の分散滴 (有機相) の粒径は、体積平均粒径で 8 5 n m であった。

【 0 3 7 1 】

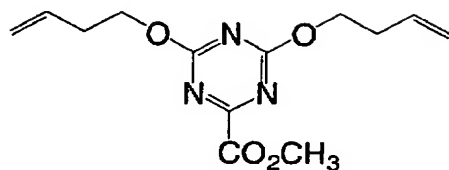
(比較例 2)

比較例 1 において、化合物 (B - 1) を下記化合物 (B - 2) に代えたこと以外、比較例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録用インク 1 1 1 を作製した。なお、調製された着色微粒子分散物 D - 1 1 の固形分は 1 7. 3 % であり、実施例と同様にして測定した着色微粒子分散物 D - 1 1 中の分散滴 (有機相) の粒径は、体積平均粒径で 8 0 n m であった。

【 0 3 7 2 】

【化 48】

化合物 (C-1)



【0373】

－画像形成および評価－

上記より作製したインクジェット記録用インク101～111の各々について、インクジェットプリンタPM950C（セイコーエプソン社製）のブラック用のカートリッジに入れ、ヘッドクリーニングを行なった後、カートリッジに入れた状態で1ヶ月放置した。その後、ヘッドクリーニングを実施せずに同プリンタを用いて富士写真フイルム（株）製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印字し、このときの各インクの吐出安定性および画像形成性を下記基準に基づいて評価した。評価した結果は下記表2に示す。

〔評価基準〕

- A：画像中へのスジの発生や液詰まりの発生は全く認められなかった。
- B：画像中に若干スジが発生した。
- C：印字可能であったが、画像がかすれてしまった。
- D：液詰まりが発生して印字することができなかった。

【0374】

【表 4】

| | インク | 吐出安定性 ／画像形成性 |
|------|-----|-----------------|
| 実施例1 | 101 | A |
| 実施例2 | 102 | A |
| 実施例3 | 103 | A |
| 実施例4 | 104 | A |
| 実施例5 | 105 | A |
| 実施例6 | 106 | A |
| 実施例7 | 107 | A |
| 実施例8 | 108 | A |
| 実施例9 | 109 | A |
| 比較例1 | 110 | B～C |
| 比較例2 | 111 | B～C |

【0 3 7 5】

上記表 4 に示すように、顔料と共に水溶性ポリマーとして一般式 (I) で表される化合物を含有する本発明のインクジェット記録用インク 1 0 1 ～ 1 0 9 では、長期保存した後の吐出安定性はいずれも良好であり、保存時の分散安定性に優れることが示唆され、形成された画像にはインクのかすれやスジの発生はなく、画像品質は良好であった。一方、同様の水溶性ポリマーを含有しなかった比較のインクジェット記録用インク 1 1 0 ～ 1 1 1 では、液詰まりを伴ってかすれた画像しか形成することができなかった。即ち、インクジェット記録用インク 1 1 0 ～ 1 1 1 は長期保存時の分散安定性に劣っていたものと考えられる。

【0 3 7 6】

【発明の効果】

本発明によれば、油溶性染料が油滴（油相）として水相に分散された分散染料を用いて構成され、分散された油滴の粒径が小さく、かつ分散安定性および経時による保存安定性に優れると共に、ノズル先端での液詰まりの発生を抑え、液詰まりが発生したときの洗浄（クリーニング）性に優れたインクジェット記録用イ

ンクを提供することができる。また、前記インクジェット記録用インクを用い、吐出不良に伴う画像品質の低下や画像形成不良を起こすことなく、安定的に高画質画像を形成することができる画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散粒子の粒子径が小さく、分散安定性および経時による保存安定性に優れ、ノズルでの液詰まりの発生を抑えると共に発生した液詰まりの洗浄性に優れたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 油溶性染料と油溶性ポリマー若しくは光重合性モノマーとを含む着色微粒子、および下記一般式 (I) で表される化合物を含有するインクジェット記録用インク [R:疎水性基、疎水性重合体由来の基; X: 2 価の連結基; Y: 下記 A、C 若しくは D 及び 0 ~ 40 モル% の下記 B を含む基; n = 10 ~ 3500; R¹: H、アルキル; R²: H、アルキル; R³: H、メチル; R⁴: H、C₂H₅、CH₂COOH、CN; Z¹: H、-COOH、-CONH₂; Z²: -COOH、-SO₃H、-OSO₃H、-CH₂SO₃H、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H、-CONHCH₂CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻] である。

【化 1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 4 5 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社